Dr. H. LANDOLT

DAS OPTISCHE DREHUNGSVERMÖGEN

2. Auflage

Phys.
o
125ª

DAS OPTISCHE

DREHUNGSVERMÖGEN

ORGANISCHER SUBSTANZEN

UND

DESSEN PRAKTISCHE ANWENDUNGEN

DAS OPTISCHE
DREHUNGSVERMÖGEN
ORGANISCHER SUBSTANZEN

UND

DESSEN PRAKTISCHE ANWENDUNGEN

BEARBEITET VON

Dr. H. LANDOLT

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU BERLIN

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. O. SCHÖNROCK,

Dr. P. LINDNER, Dr. F. SCHÜTT, Dr. L. BERNDT, Dr. T. POSNER

ZWEITE

GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1898

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

KÖNIGL. BAYER. BIBLIOTHEK BAMBERG

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Obgleich das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen schon seit langer Zeit, sowohl in theoretischer wie praktischer Beziehung, Wichtigkeit gewonnen hat, besitzt die chemische Literatur kein Werk, welches eine Gesammtübersicht der bisherigen Leistungen enthält, und es ist das Studium dieses Gebietes nur mit Hülfe sehr zerstreuter Journalabhandlungen möglich. Durch das vorliegende Buch habe ich versucht, dem Mangel abzuhelfen, und zwar gab Veranlassung zum Entstehen des erstern eine Arbeit, welche ich vor einiger Zeit in den Liebig'schen Annalen der Chemie, Bd. 189, veröffentlicht hatte. Dieselbe betraf die Bestimmung der specifischen Rotation fester Körper und enthielt als Einleitung eine kurze allgemeine Erörterung der optischen Activität. Von mehreren Seiten wurde ich angeregt, jene Abhandlung zu erweitern, und namentlich durch Zufügen der Beschreibung aller neueren Polarisationsinstrumente, sowie der praktischen Verwendungen, welche dieselben gestatten, zu einer möglichst vollständigen Monographie des Drehungsvermögens umzugestalten. Hierauf liess sich um so eher eingehen, als gerade in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern auf diesem Gebiete Untersuchungen ausgeführt worden sind, welche die Kenntniss desselben sehr erweitert haben, und es möglich machten, eine gewisse Abrundung des Materials zu erreichen.

In theoretischer Hinsicht bietet die optische Activität organischer Körper das grosse Interesse, dass sie Folge einer besonderen Lagerung der Atome innerhalb des chemischen Molecüls ist, demnach mit den Constitutionsfragen in gewissem Zusammenhange steht. Die Erforschung der Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Formel befindet sich indess in den allerersten Anfängen

und es ist daher für künftige Untersuchungen hier ein reicher, sowie ohne Zweifel dankbarer Stoff vorhanden. Um Arbeiten dieser Art zu erleichtern, namentlich solche, welche nur an der Hand genauer Messungen Resultate liefern können, war es nöthig, die Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung eingehend zu erörtern. Demzufolge musste der Gebrauch der verschiedenen Polarisationsapparate näher abgehandelt, und ferner auf die Ermittelung anderer Beobachtungsgrössen, wie specifisches Gewicht u. s. w. eingegangen werden. Hierbei habe ich mich bemüht, möglichst genaue Methoden anzugeben, sowie stets die erreichbaren Sicherheitsgrenzen der Zahlenresultate festzustellen. Wenn bestimmte Zwecke eine geringere Sorgfalt in der Arbeit erlauben, wird sich Jeder leicht die Verfahrungsweisen zu vereinfachen wissen.

In praktischer Richtung hat bekanntlich das Drehungsvermögen schon seit langem eine wichtige Verwendung zur Bestimmung des Zuckers erhalten, und hierzu ist in neuerer Zeit noch die optische Analyse anderer Substanzen, wie besonders der China-Alkaloide, gekommen. Die betreffenden Methoden sind in dem Buche ausführlich abgehandelt; für den Zuckerchemiker dürfte die Beschreibung der verschiedenen Saccharimeter, namentlich aber der Correctionen, deren ihre Angaben bedürfen, von Interesse und zum Theil neu sein.

Was die optische Einleitung betrifft, welche manchem Chemiker vielleicht willkommen ist, so wurde dieselbe möglichst knapp und elementar gehalten. Ebenso habe ich die Beziehungen zwischen Krystallform und Drehungsvermögen nur ganz kurz berührt, von der Ansicht ausgehend, dass dieser Gegenstand in das Gebiet der Krystallphysik gehört.

Im Weitern giebt das Inhaltsverzeichniss über das bearbeitete Material vollständige Auskunft.

Aachen, im Januar 1879.

Hans Landolt.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Die erste 1879 erschienene Auflage dieses Werkes hatte ein Gesammtbild der damaligen Kenntnisse über das optische Drehungsvermögen gebracht. Als jetzt, nach Verlauf von achtzehn Jahren, eine dem gegenwärtigen Standpunkte entsprechende Neubearbeitung vorgenommen wurde, lag eine Aufgabe von ganz anderem Umfange vor. Die während der letzten zwei Decennien stattgefundenen Fortschritte auf dem Gebiete der optischen Activität beruhen, was die theoretische Richtung betrifft, hauptsächlich auf dem grossen Interesse, welches die von van't Hoff und Le Bel aufgestellten Hypothesen über den Zusammenhang zwischen Drehungsvermögen und der atomistischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen bei den Chemikern erregt hat. Seit dem Jahre 1879, wo diese Lehre noch im Anfangszustande sich befand, sind zahlreiche Untersuchungen durch dieselbe veranlasst worden, deren Resultate die theoretischen Forderungen in allen Fällen glänzend bestätigt haben, so dass diese Disciplin gegenwärtig in vollendeter Form dasteht. Aber auch in anderen Richtungen ist eine erhebliche Vermehrung der Kenntnisse eingetreten, so in Bezug auf die Multirotation, die Ursachen der Veränderlichkeit der specifischen Drehung, die Rotationsdispersion u. s. w. In praktischer Hinsicht liegen die Fortschritte in der Vervollkommnung der Polarisationsapparate sowie in der weiteren Ausbildung der Methoden der optischen Analyse. Was endlich die Zahl der activen Substanzen betrifft, so ist dieselbe seit 1879 von 300 auf über 700 gestiegen.

Von dem gesammten gegenwärtig vorhandenen Material über optische Drehung habe ich nur gewisse Abschnitte allein bearbeitet,

und zwar diejenigen, welche die folgenden theoretischen Theile des Buches bilden:

Theil I. Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.
Theil II. Physikalische Gesetze der Circularpolarisation.
Theil III. Zahlenwerth des Drehvermögens. Specifische Drehung.

Bei einem Abschnitt des I. Theiles, betreffend die Zerlegung der Racemkörper durch Pilze, ist mir eine sehr dankenswerthe Unterstützung durch Herrn Prof. Dr. P. Lindner, Abtheilungsvorsteher an dem Institut für Gährungsgewerbe in Berlin, zu theil geworden, indem derselbe die Gefälligkeit hatte, ein Capitel über „die zu den Spaltungen geeigneten Pilze, deren Reincultur, und die Ausführung der Spaltversuche“ zu liefern. Nicht minder bin ich den Herren Dr. W. Marckwald und Prof. Dr. H. Traube Dank schuldig, welche mir bei manchen Fragen stereochemischer sowie krystallographischer Natur mit Rath beigestanden haben.

Für die weitern Theile des Buches war ich behufs rascherer Vollendung genöthigt, Hülfskräfte herbei zu ziehen, und zwar ist bearbeitet worden:

Theil IV: „Apparate und Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung“ von Herrn Dr. O. Schönrock, Assistent an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt. Der Abschnitt enthält zunächst eine Beschreibung der verschiedenen Polarisationsapparate und Saccharimeter, welche seit einigen Jahren besonders durch Lippich einen so hohen Grad von Vollkommenheit erlangt haben, dass sie nunmehr zu den genauesten physikalischen Messinstrumenten gehören. Zum Verständniss dieser Apparate und ihrer Behandlungsweise musste nicht nur die Construction, sondern besonders auch die optische Theorie derselben erläutert werden, und ferner war es nöthig, auf die genaue Definition der zur Bestimmung des Drehungswinkels angewandten Lichtarten, hauptsächlich des Natriumlichtes einzugehen. Der Verfasser hat diese Gegenstände, welche bis dahin noch nirgends im Zusammenhange beschrieben worden sind, ausführlich abgehandelt. Dies war um so wünschenswerther, als es keinem Zweifel unterliegt, dass die grossen Differenzen, welche sich so häufig in den Angaben verschiedener Beobachter über die specifische Drehung einer Substanz finden, durchaus nicht immer von etwaiger Unreinheit der letztern her-

rühren, sondern auch vielfach in dem unrichtigen Gebrauch der Polarisationsapparate, sowie in der abweichenden Beschaffenheit des benutzten Natriumlichtes ihren Grund haben. Dabei dürfte noch besonders hervorzuheben sein, dass die Berücksichtigung dieser Fehlerquellen durchaus keine vermehrten Schwierigkeiten in der Beobachtungsweise mit sich bringt, wie es vielleicht den Anschein haben kann.

Der Abschnitt enthält ferner die Beschreibung sämmtlicher Methoden zur Bestimmung der Rotationsdispersion, welcher Gegenstand ebenfalls bis jetzt noch nicht zusammenfassend behandelt worden ist. Endlich folgen die Capitel über Natriumlampen und Flüssigkeitsröhren, sowie die Herstellung der Lösungen und Ermittelung des specifischen Gewichts, wobei gegen früher bedeutende Erweiterungen vorgenommen werden mussten.

Bei der Bearbeitung des ganzen Theiles war der Verfasser in der Lage, manche in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt gemachte Erfahrungen benutzen zu können.

Theil V: „Praktische Anwendungen des optischen Drehungsvermögens", wurde von Herrn Dr. F. Schütt, Kaiserlicher Regierungsrath und ständiges Mitglied des Patentamtes, verfasst. In Bezug auf die Saccharimetrie, welche den Hauptabschnitt bildet, ist zu bemerken, dass es am zweckmässigsten erachtet wurde, die durch das Deutsche Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 amtlich eingeführten Methoden zu adoptiren und die Beschreibung derselben wörtlich abzudrucken. Von den übrigen Verfahren der polaristrobometrischen Analyse konnten im Vergleich zu der ersten Auflage diejenigen zur Bestimmung der Chinaalkaloide gekürzt werden, dagegen sind einige andere hinzugekommen.

Theil VI, enthaltend die „Rotationsconstanten activer Körper", ist hauptsächlich von den Herren Dr. L. Berndt und Dr. Th. Posner, früheren Assistenten am II. Chemischen Institut der hiesigen Universität, bearbeitet worden. Den Abschnitt über ätherische Oele hatte Herr Dr. Rimbach übernommen, und bezüglich der Gallenstoffe und Proteïnkörper war Herr Prof. Dr. Thierfelder so gefällig, seine Beihülfe zu gewähren. Einige wenige Capitel blieben in meinen Händen.

Bei der Herstellung dieser Sammlung von Versuchszahlen musste darauf verzichtet werden, alle in der Litteratur vorhandenen

Angaben aufzunehmen, da der Abschnitt einen übermässigen Umfang erhalten hätte. Es genügte in vielen Fällen, die Beobachtungen nur auszugsweise zu geben und durch das Citat auf die betreffende Arbeit hinzuweisen. Ebenso mussten nähere Mittheilungen über die Darstellungsweise der Substanzen wegfallen, obgleich solche oft wünschenswerth gewesen wären. Die Durchmusterung der Litteratur, wobei übrigens die Möglichkeit des Uebersehens gewisser Angaben nicht ganz ausgeschlossen war, geht vollständig bis etwa Mitte des Jahres 1896, von da an ist sie lückenhaft. Bei der Einreihung der Substanzen in das gewählte System dürfte bisweilen nicht ganz sachgemäss verfahren worden sein, indessen lässt sich jeder Körper mit Hülfe des gegebenen alphabetischen Registers leicht finden.

Möge das Werk seinen Zweck, als Lehr- und Handbuch ein möglichst vollständiges Bild der Kenntnisse über optisches Drehungsvermögen zu geben, auch in dieser neuen Auflage wieder erfüllen.

Berlin, im December 1897.

H. Landolt.

INHALTSVERZEICHNISS.

Erster Theil.

Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

I. Einleitung. Bezeichnungen und Rechnungsformeln.

Seite

§. 1. Active Körper . 1
§. 2. Maass des Drehvermögens. Specifische Drehung 2
§. 3. Moleculares Drehvermögen. Molecularrotation 5
§. 4. Geschichtliches . 6

II. Classification der activen Substanzen.

§. 5. Vorbemerkungen. Beziehungen zwischen Krystallform und Drehung 6
§. 6. Erste Classe. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen 8
Verzeichniss der activen Krystalle dieser Classe 8 und 11
Drehvermögen von Mischkrystallen 10
Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande . 10
§. 7. Zweite Classe. Körper, welche sowohl im krystallisirten wie amorphen Zustande drehen . 12
§. 8. Dritte Classe. Körper, welche nur im amorphen, flüssigen oder gelösten Zustande drehen 16

Uebersicht der activen Kohlenstoffverbindungen:

1. Kohlenwasserstoffe . 17
2. Einwerthige Alkohole und Derivate 17
3. Zweiwerthige Alkohole und Derivate 18
4. Drei- und vierwerthige Alkohole und Derivate 18
5. Fünfwerthige Alkohole 18
6. Sechswerthige Alkohole 18
7. Siebenwerthige Alkohole 18
8. Achtwerthige Alkohole 19
9. Neunwerthige Alkohole 19
10. Säuren mit 2 At. Sauerstoff und Derivate 19
11. Säuren mit 3 At. Sauerstoff und Derivate 19
12. Säuren mit 4 At. Sauerstoff und Derivate 20
13. Säuren mit 5 At. Sauerstoff und Derivate 20
14. Säuren mit 6 At. Sauerstoff und Derivate 21
15. Säuren mit 7 At. Sauerstoff und Derivate 21
16. Säuren mit 8 At. Sauerstoff und Derivate 22
17. Säuren mit mehr als 8 At. Sauerstoff und Derivate 23
18. Oxyaldehyde, Aldosen, Aldehydzucker 23

Seite
19. Oxyketone, Ketosen, Ketonzucker 24
20. Disaccharide . 25
21. Trisaccharide 25
22. Polysaccharide 25
23. Kohlenhydrate 25
24. Gummiarten . 25
25. Pectinkörper 25
26. Alkohole und Säuren unbekannter Constitution 25
27. Terpene . 26
28. Campher und Derivate 27
29. Aetherische Oele 30
30. Harzsäuren . 30
31. Aromatische Amine 30
32. Alkaloide . 31
33. Glucoside . 33
34. Bitterstoffe (Santoningruppe), indifferente Stoffe, Farbstoffe . 33
35. Gallensäuren 34
36. Proteïnstoffe 34
37. Derivate des asymmetrischen Stickstoffs 34
Zählung der activen Stoffe 35

III. Natur des Drehungsvermögens.

§. 9. Unterschied zwischen Krystalldrehung und Flüssigkeitsdrehung. — Drehvermögen von Dämpfen. — Moleculare Rotation 35
§. 10. Optische Theorie der Circularpolarisation im Bergkrystall 37
§. 11. Optische Constitution flüssiger activer Substanzen 39
§. 12. Untersuchungen von Pasteur. Moleculare Asymmetrie 40

IV. Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und chemischer Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

§. 13. Van't Hoff-Le Bel'sche Theorie. Asymmetrisches Kohlenstoffatom . 43
§. 14. Asymmetrischer Stickstoff 47

V. Optische Modificationen.

§. 15. Vorbemerkungen . 48

A. Berechnung der Anzahl optischer Modificationen einer Verbindung aus der Zahl in derselben enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome.

§. 16. Durchführung der Rechnungsformeln 49

B. Physikalische und chemische Eigenschaften der optischen Modificationen.

a) Verhalten der Antipoden.

§. 17. Physikalische Eigenschaften 58
§. 18. Verschiedenheit der Antipoden bei der Bindung derselben an eine active Substanz. Löslichkeitsverhältnisse 60
§. 19. Physiologische Unterschiede zwischen den Antipoden 63

b) Eigenschaften der Racemkörper und Unterschiede derselben von den activen Modificationen.

1. Krystallisirbare Racemkörper.

Seite

§. 20. Moleculargewicht . 68
§. 21. Krystallform und Krystallwassergehalt 69
§. 22. Dichte . 70
§. 23. Löslichkeit . 71
§. 24. Schmelzpunkt . 72

2. Flüssige Racemkörper.

§. 25. Erörterung der Frage, ob dieselben als Verbindungen oder Mischungen zu betrachten sind 75
§. 26. Resultate der vorhergehenden Erörterungen 78

C. Entstehung der Racemkörper.

§. 27. Bildung der Racemkörper durch Zusammenbringen gleicher Mengen der Antipoden. Umwandlungstemperatur 78
§. 28. Entstehung der Racemkörper aus einer der activen Formen durch Erhitzen . 81 und 252
§. 29. Racemisirung bei der Umwandlung asymmetrischer Körper in asymmetrische Derivate 83
§. 30. Entstehung von Racemkörpern beim Ueberführen symmetrischer Körper in asymmetrische 85
§. 31. Racemverbindungen aus rechts- und linksdrehenden Isomeren verschiedener Configuration 85

D. Spaltung der Racemkörper.

§. 32. 1. Spaltung durch Krystallisation. Spontane Spaltung 86
§. 33. 2. Spaltung mittelst activer Verbindungen 89
a) Zerlegung racemischer Säuren mit Hülfe von Alkaloiden . 90
b) Spaltung racemischer Basen mittelst Weinsäure 96
§. 34. 3. Spaltung mit Hülfe von Pilzen 99
Angaben über die zu den Spaltungen geeigneten Pilze, deren Reincultur, und die Ausführung der Spaltversuche. Von Dr. P. Lindner . 99
Verzeichniss der mittelst Pilzen gewonnenen activen Formen . 108

E. Entstehung der activen Isomeren.

§. 35. 1. Aus inactivem Material. Künstliche Darstellung activer Verbindungen . 110
§. 36. 2. Aus activem Material . 112
§. 37. 3. Bildung activer Körper in der Pflanzen- und Thierzelle . . . 116

F. Umwandlung der activen Isomeren.

§. 38. Gegenseitige Umwandlung der Antipoden 118
§. 39. Gegenseitige Umwandlung activer Isomeren verschiedener Configuration . 119

G. Configurationsinactive, nicht spaltbare Modificationen.

Seite
§. 40. Verschiedene Classen dieser Körper 120
§. 41. Unterschiede in den Eigenschaften zwischen raceminactiven und configurationsinactiven Isomeren 122

Zweiter Theil.

Physikalische Gesetze der Circularpolarisation.

§. 42. Abhängigkeit der Drehung von der Dicke der durchstrahlten Schicht . 125
§. 43. Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Wellenlänge des Strahles. — Rotationsdispersion 126
§. 44. Rotationsdispersion von Krystallen 127
1. Quarz. Drehung für verschiedene Strahlen 128
Drehung für Natriumlicht (s. auch §. 151, S. 373) . 129
Einfluss der Temperatur 130
2. Natriumchlorat . 131
§. 45. Rotationsdispersion flüssiger und gelöster Substanzen 132
§. 46. Anomale Rotationsdispersion 135

Dritter Theil.

Zahlenwerth des Drehvermögens. Specifische Drehung.

§. 47. Begriff der specifischen Drehung nach Biot 143

I. Constante specifische Drehung gelöster Substanzen.

§. 48. Ursprüngliches Biot'sches Gesetz 144

II. Veränderliche specifische Drehung gelöster Substanzen.

A. Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Concentration der Lösungen.

§. 49. Allmälige Erkennung der Nichtconstanz der specif. Drehung . . 146
§. 50. Ableitung der wahren specif. Drehung gelöster Substanzen nach Biot . 148
§. 51. Umrechnungen . 152
§. 52. Experimentelle Prüfung der Biot'schen Formeln 154
Bestimmung der specifischen Drehung von Terpentinöl, Nicotin und weinsaurem Aethyl aus Lösungen 154
Allgemeine Ergebnisse der Versuche 164
§. 53. Ermittelung der wirklichen specifischen Rotation fester activer Körper. — Versuche mit Campher 167
§. 54. Geringe Aenderungen der specifischen Drehung bei wechselnder Concentration . 171

Seite
§. 55. Specifische Drehung in sehr verdünnten Lösungen 172
§. 56. Auftreten eines Minimalwerthes der specifischen Drehung . . . 174
§. 57. Umkehrung der Drehrichtung bei wechselnder Concentration . . 177
§. 58. Zunahme oder Abnahme der specifischen Rotation bei steigender Verdünnung der Lösung 179

B. Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Natur des Lösungsmittels.

§. 59. Schwankung der specif. Rotation bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel. — Auftreten entgegengesetzter Drehrichtung . 182

C. Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Temperatur.

§. 60. Einfluss steigender Erwärmung auf flüssige und gelöste active Körper . 183

D. Ursachen der Veränderlichkeit des Drehungsvermögens.

§. 61. a) Elektrolytische Dissociation in wässerigen Lösungen activer Salze und Säuren . 191
§. 62. b) Bildung oder Zerfall von Molecülaggregaten einfacher Zusammensetzung 201 und 253
§. 63. c) Vorhandensein von vielfach polymerisirten Molecülen (Krystallmolecülen) in der Lösung 205
§. 64. d) Verbindungen des activen Körpers mit dem Lösungsmittel. Hydrate . 207
§. 65. e) Hydrolyse . 209
§. 66. f) Kleine Aenderungen im atomistischen Gleichgewicht des activen Molecüls . 210

E. Specifische Drehung complicirter Systeme.

§. 67. Lösungen eines activen Körpers in zwei inactiven Flüssigkeiten . 210
§. 68. Mischungen von zwei flüssigen activen Substanzen 213
§. 69. Lösungen von zwei activen Körpern in einer inactiven Flüssigkeit 214
§. 70. Zusatz inactiver Körper zu der Lösung einer activen Substanz . 216

A. Weinsäure und Aepfelsäure.

a) Einfluss von Alkalisalzen auf die Drehung der Tartrate . . . 216
b) Einwirkung von Borsäure auf die Drehung der Weinsäure . 218
c) Einwirkung von molybdänsauren und wolframsauren Alkalien auf Weinsäure . 220
d) Einwirkung von molybdänsauren und wolframsauren Alkalien auf Aepfelsäure . 222

B. Zuckerarten.

a) Aenderung der Drehung des Rohrzuckers durch Alkalien und Salze . 224
b) Dextrose und Chlorcalcium 226

Seite
c) Einwirkung von Borax auf die Körper der Mannitgruppe . . 226
d) Einwirkung von saurem Natrium- und Ammoniummolybdat auf die Körper der Mannitgruppe 228

F. Multirotation.

I. Multirotation der Zuckerarten.

§. 71. Vorbemerkungen . 229
§. 72. Uebersicht der multirotirenden Zuckerarten 231
§. 73. Zeitlicher Verlauf des Rotationsrückganges 237
Einfluss zugesetzter Körper auf die Umwandlungsgeschwindigkeit 239
§. 74. Ursache der Multirotation der Zuckerarten 243

II. Multirotation von Oxysäuren und Lactonen derselben.

§. 75. Allgemeine Verhältnisse. Vorliegende Beobachtungen 245

III. Multirotation einiger anderer Substanzen.

§. 76. Vorliegende Beobachtungen 251

G. Beziehungen zwischen Grösse der Drehung und chemischer Constitution.

§. 77. Vorbemerkungen . 252

I. Isomere Körper.

§. 78. a) Metamerie, Structurisomerie 254
§. 79. b) Ortsisomerie bei Benzolderivaten 255
§. 80. c) Stereoisomere Körper 258

II. Homologe Reihen.

§. 81. Aenderung der Molecularrotation mit der Zunahme um CH_2 . . 259

III. Einfluss der Bindung der Kohlenstoffatome.

§. 82. a) Uebergang von einfacher zu doppelter Bindung durch Austritt von 2 At. H . 262
§. 83. b) Uebergang von doppelter zu dreifacher Kohlenstoffbindung . 263
§. 84. c) Uebergang von der kettenförmigen Kohlenstoffbindung zur ringförmigen . 263
§. 85. d) Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Summirung der Drehwirkungen der asymmetrischen Gruppen. Optische Superposition 265

IV. Abhängigkeit des Drehwerthes eines activen Atomcomplexes von den Massen der vier an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radicale.

§. 86. Guye'sche Hypothese . 268

Vierter Theil.

Apparate und Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung.

(Von Dr. **O. Schönrock.**)

Seite

§. 87. Allgemeine Anforderungen 274

A. Ermittelung des Drehungswinkels.

§. 88. Gewöhnliches und polarisirtes Licht 274
§. 89. Drehung der Polarisationsebene 275
§. 90. Kalkspathprismen . 276
§. 91. Polarisator und Analysator 279
§. 92. Polarisationsapparat . 280
§. 93. Bestimmung der Drehungsrichtung und des Drehungswinkels . 281

a) Polarisationsapparate.

§. 94. Polarisationsapparate und Saccharimeter 283
§. 95. Aufbau der Polarisationsapparate 283
§. 96. Strahlengang in den Polarisationsapparaten 285
§. 97. Ausführung der Beobachtungen 291

α) Aeltere Apparate.

1. Biot(-Mitscherlich)'scher Polarisationsapparat.

§. 98. Beschreibung des Instrumentes 292
§. 99. Beobachtung mit homogenem Licht 293

2. Robiquet'scher Polarisationsapparat.

§. 100. Beschreibung des Apparates 294
§. 101. Theorie der Soleil'schen Doppelplatte 295
§. 102. Ausführung der Beobachtungen 295

3. Wild'sches Polaristrobometer.

§. 103. Beschreibung des Instrumentes 297
§. 104. Ausführung der Beobachtungen 299

β) Halbschattenapparate.

§. 105. Princip der Halbschattenapparate 300
§. 106. Einfluss der Lichtquelle 302
§. 107. Berechnung der Empfindlichkeit 304
§. 108. Methoden der Einstellung 305
§. 109. Jellett'scher Polarisator 307
§. 110. Cornu'scher Polarisator 308

4. Laurent'scher Halbschattenapparat.

§. 111. Beschreibung des Apparates 308
§. 112. Princip des Laurent'schen Polarisators 309
§. 113. Genauigkeit des Laurent'schen Apparates 311

5. Lippich'sches Halbschattenpolarimeter.
(Optische Einrichtung.)

Seite

§. 114. Instrument mit zweitheiligem Gesichtsfelde 314
§. 115. Instrument mit dreitheiligem Gesichtsfelde 317
§. 116. Instrument mit viertheiligem Contrastfelde nach Lummer . . 319

6. Mechanische Constructionen des Lippich'schen Polarisationsapparates.

§. 117. Landolt'scher Apparat . 320
§. 118. Apparat von veränderlicher Länge 322
§. 119. Apparat für besonders genaue Messungen 324
§. 120. Berücksichtigung des Erdmagnetismus 326

7. Lummer'scher Halbschattenapparat.

§. 121. Beschreibung und Theorie des Apparates 327

b) Saccharimeter.

§. 122. Einfache Keilcompensation 328
§. 123. Doppelte Keilcompensation nach Schmidt-Haensch 330
§. 124. Herstellung der Zuckerscala für die Kreis-Polarisationsapparate 331
§. 125. Herstellung der Zuckerscala für die Saccharimeter 332
§. 126. Ventzke'sche Zuckerscala 333
§. 127. Hundertpunkt der Saccharimeter 336
§. 128. Prüfung der Saccharimeterscala 337
§. 129. Untersuchung von Lösungen im Saccharimeter 343
§. 130. Einfluss der Temperatur auf die Angaben des Saccharimeters . 344

1. Soleil-Ventzke'sches Saccharimeter.

§. 131. Beschreibung des Instrumentes 346

2. Halbschattensaccharimeter.

§. 132. Construction der Halbschattensaccharimeter 348
§. 133. Halbschattensaccharimeter mit einfacher Keilcompensation und zweitheiligem Gesichtsfelde (Schmidt-Haensch) 349
§. 134. Halbschattensaccharimeter mit doppelter Keilcompensation und dreitheiligem Gesichtsfelde (Schmidt-Haensch) 349
§. 135. Rübensaftsaccharimeter mit beschränkter vergrösserter Scala . 350
§. 136. Halbschattensaccharimeter von Peters 351
§. 137. Halbschattensaccharimeter von Josef-Jan Frič 353

c) Beleuchtungslampen.

1. Lampen für weisses Licht.

§. 138. Schmidt-Haensch'sche Beobachtungslampe für Gas 353
§. 139. Hinks'sche Lampe für Petroleum 354
§. 140. Lampe mit Auer'schem Gasglühlicht 355
§. 141. Beobachtungslampe für elektrisches Licht 355
§. 142. Zirkonlicht . 355

2. Lampen für homogenes gelbes Licht.

§. 143. Einfache Gasnatriumlampe 355
§. 144. Přibram'sche Natriumlampe 357

Seite

§. 145. Landolt'sche Natriumlampe 357
§. 146. Intensivnatronbrenner . 359

3. Reinigung des Natriumlichtes. Optischer Schwerpunkt.

§. 147. Lippich'sches Natriumlichtfilter 359
§. 148. Optischer Schwerpunkt des Natriumlichtes 362
§. 149. Spectrale Reinigung des Natriumlichtes 365
§. 150. Abhängigkeit des optischen Schwerpunktes von der Helligkeit, d. h. der in der Volumeneinheit der Lichtquelle vorhandenen leuchtenden Dampfmenge 366
§. 151. Die absoluten Drehungsbestimmungen des Quarzes für Natriumlicht . 373
§. 152. Verhältniss der Drehungswinkel α_j und α_D 375
§. 153. Optischer Schwerpunkt des weissen Lichtes 375

d) Bestimmung der Rotationsdispersion.

§. 154. Broch'sches Verfahren . 378
§. 155. Lang'sche Methode . 381
§. 156. Lippich'sche Methode 383
§. 157. Lommel'sche Methode 385
§. 158. Landolt'sche Methode mit Hülfe von Strahlenfiltern 387
§. 159. Arons-Lummer'sche Quecksilberlampe 390

B. Einrichtung der Flüssigkeitsröhren und Messung ihrer Länge.

§. 160. Einrichtung und Verschluss der Röhren durch Deckplatten . . 393
§. 161. Wasserbadröhren und Wassererwärmungsapparat 395
§. 162. Berechnung der specifischen Drehung unter Berücksichtigung der Temperatur . 397
§. 163. Schmidt-Haensch'sche Controlbeobachtungsröhre 398
§. 164. Messung der Rohrlänge 399

C. Bestimmung des Procentgehaltes der Lösungen.

§. 165. Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum 401
§. 166. Herstellung der Lösungen durch Abwägen 403
§. 167. Veränderung des Procentgehaltes beim Filtriren der Lösungen 404

D. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

§. 168. Einrichtung und Gebrauch des Pyknometers 406
§. 169. Berechnung des specifischen Gewichtes 410
§. 170. Aenderung des specifischen Gewichtes mit der Temperatur . . 412

E. Bestimmung der Concentration der Lösungen.

§. 171. Berechnung der Concentration aus Dichte und Procentgehalt . 413
§. 172. Herstellung der Lösungen in Messkölbchen 414

F. Einfluss der verschiedenen Beobachtungsfehler auf die specifische Drehung.

§. 173. Fehlerrechnung . 416

Fünfter Theil.

Praktische Anwendungen des optischen Drehungsvermögens.

(Von Dr. **F. Schütt.**)

I. Bestimmung des Rohrzuckers. Saccharimetrie.

A. Bestimmung des Zuckers mit Instrumenten, welche Kreistheilung besitzen.

Seite

§. 174. Berechnung der Concentration bei Annahme constanter specifischer Drehung des Zuckers 419
§. 175. Berechnung der Concentration mit Zugrundelegung veränderlicher specifischer Drehung des Zuckers 420

B. Bestimmung des Zuckers unter Anwendung von Quarzkeilapparaten mit Ventzke'scher Scala.

§. 176. Vorbemerkungen . 422
§. 177. Saccharimetrische Methoden nach den Ausführungsbestimmungen zum deutschen Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896.
Anleitung zur Ausführung der Polarisation 423
Anleitung für die Steuerstellen zur Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt und zur Feststellung des Quotienten der weniger als 2 Proc. Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe 428
Anleitung für die Chemiker:
I. zur Feststellung des Quotienten der 2 Proc. und mehr Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe und der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe . . 432
II. zur Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker 438
Anleitung zur Ermittelung des Zuckergehaltes der zuckerhaltigen Fabrikate (Chocolade, Conditorwaaren) 439

II. Bestimmung des Milchzuckers.

§. 178. Berechnung des Milchzuckergehaltes 444
§. 179. Bestimmung des Milchzuckers in der Milch 445

III. Bestimmung der Glucose (Dextrose, Traubenzucker).

§. 180. Berechnung des Glucosegehaltes 446
§. 181. Bestimmung der Glucose im diabetischen Harn 449
§. 182. **IV. Bestimmung der Maltose** 450
§. 183. **V. Bestimmung der Galactose** 451
§. 184. **VI. Bestimmung des Camphers** 452
§. 185. **VII. Bestimmung der China-Alkaloide** 454
§. 186. **VIII. Bestimmung des Cocaïns** 456
§. 187. **IX. Bestimmung des Nicotins** 458

Sechster Theil.

Rotationsconstanten activer Körper.

Die Bearbeitung ist vorgenommen worden von: [Dr. **Berndt** (*B.*), **Landolt** (*L.*), Dr. **Posner** (*P.*), Dr. **Rimbach** (*R.*).]

Gruppe | Seite

1. Kohlenwasserstoffe. (*P.*)
 Aethylamyl, Propylamyl u. s. w. 460
2. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff. (*P.*)
 Amylalkohol und Derivate 461
 Hexylalkohol, Methylhexylcarbinol 465
3. Alkohole mit zwei bis vier Atomen Sauerstoff. (*P.*) . . 465
4. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff. (*P.*)
 Pentite: Arabit, Rhamnit 466
5. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff. (*L.*)
 Hexite: Mannit, Sorbit, Rhamnohexit, Inosit 466
6. Alkohole mit sieben und mehr Atomen Sauerstoff. (*L.*)
 Heptite: Mannoheptit, Volemit, Galaheptit u. s. w. 467
7. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff. (*L.*)
 Valeriansäure, Capronsäure u. s. w. 468
8. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff und Derivate.
 Milchsäure, Oxybuttersäure (*L.*) 469
 Leucin, Mandelsäure und Derivate (*P.*) 472
9. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff und Derivate. (*P.*)
 Glycerinsäure u. s. w., Tyrosin, Cystin 475
10. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff und Derivate.
 Aepfelsäure (*L.*), Salze (*B.*), Ester (*P.*) 477
 Methoxylbernsteinsäure, Aethoxylbernsteinsäure (*B.*, *L.*) . . . 482
 Chlorbernsteinsäure, Asparaginsäure, Asparagin (*L.*) 485
 Shikimisäure (*B.*) . 488
11. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.
 Arabonsäure, Ribonsäure u. s. w., Saccharin (*B.*) 489
 Weinsäuren (*L.*, *B.*), Chinasäure (*B.*) 491
12. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff. (*B.*)
 Gluconsäure, Gulonsäure, Mannonsäure u. s. w. 505
13. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff. (*B.*)
 Glucoheptonsäure u. s. w., Zuckersäuren 508
14. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff. (*B.*)
 Glucooctonsäure u. s. w., Pentoxypimelinsäure 510
15. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff. (*B.*)
 Glucononosäure, Mannononosäure 511
16. Oxyaldehyde, Aldosen, Aldehydzucker. (*B.*)
 Arabinose, Xylose, Galactose, Glucose u. s. w. 511
17. Oxyketone, Ketosen. (*L.*)
 Fructose . 523
18. Invertzucker. (*L.*, *P.*) 525

Gruppe Seite

19. Disaccharide.
Rohrzucker (*L.*) 529
Milchzucker, Maltose, Trehalose u. s. w. (*P.*) 531

20. Trisaccharide und Polysaccharide. (*P.*)
Raffinose, Melezitose, Gentianose u. s. w. 536

21. Kohlenhydrate, $(C_6H_{10}O_5)_n$. (*P.*)
Stärke, Dextrine, Glycogen, Irisin u. s. w. 538

22. Gummiarten. (*P.*)
Arabin, Holzgummi, Lactosin 542

23. Campher und Terpene. (*P.*)
A. Aliphatische Terpene.
Licaren, Licareol, Rhodinol, Citronellal u. s. w. 542
B. Terpangruppe.
1. Kohlenwasserstoffe: Limonen, Sylvestren, Phellandren 544
2. Alkohole: Menthol, Terpineol, Isopulegol 548
3. Aminbasen: Menthylamin und Derivate 550
4. Ketone: Menthon, Pulegon, Carvon 552
C. Camphangruppe.
1. Kohlenwasserstoffe: Camphen, Pinen, Isoterpen . . . 554
2. Alkohole: Borneol, Fenchylalkohol, Camphenol u. s. w. 558
3. Amine: Bornylamin, Fenchylamin 562
4. Ketone: Campher und Derivate, Fenchon, Caron u. s. w. 563
D. Polyterpene.
Sesquiterpene, Diterpene, Triterpene 577

24. Aetherische Oele. (*R.*) 578

25. Harzsäuren. (*P.*)
Dextropimarsäure, Podocarpinsäure u. s. w. 583

26. Alkaloide.
Alkaloide der Aconitumarten (*B.*) 583
„ „ Chinarinden (*B.*) 587
„ „ Cocablätter (*B.*) 609
„ des Opiums (*B.*) 612
„ der Strychnosarten (*B.*) 615
Uebrige Alkaloide und Basen: Coniin (*B.*, *P.*), Nicotin (*L.*) . 616

27. Glucoside. (*P.*)
Salicin, Helicin, Amygdalin u. s. w., Künstliche Glucoside . . 620

28. Bitterstoffe und indifferente Stoffe. (*P.*)
Santoningruppe, Pikrotoxin, Echiterin u. s. w. 622

29. Gallenstoffe. (*L.*, *P.*)
Cholesterin, Glycocholsäure, Cholalsäure u. s. w. 625

30. Leimsubstanzen. (*L.*)
α-Glutin, β-Glutin 629

31. Proteïnstoffe. (*L.*)
Albumin, Albumosen, Fibrinogen, Globulin, Krystallin, Syntonin, Albuminate, Caseïn, Hemiëlastin 630

Abkürzungen, betreffend die citirten Zeitschriften.

Ann. chim. phys.	Annales de Chimie et de Physique.
Am. ch. J.	American chemical journal.
B.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bll.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
C. r.	Comptus rendus des Séances de l'Académie des Sciences.
Chem. N.	Chemical News.
Fres. Z.	Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.
Gazz. chim.	Gazzetta chimica italiana.
J. B. oder Jahresb.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
L. A.	Liebig's Annalen der Chemie.
N. Z. Rbz.-Ind.	Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.
Pogg. Ann.	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
Rec. trav. ch.	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Wied. Ann.	Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie.
Z. f. Instr.-K.	Zeitschrift für Instrumentenkunde.
Z. phys. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiolog. Ch.	Zeitschrift für physiologische Chemie von Hoppe-Seyler.
Z. V. Rbz.-Ind.	Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches.

Die für die anderen Zeitschriften gebrauchten Abkürzungen sind ohne Weiteres verständlich.

Berichtigungen.

Seite 7, Zeile 1 oben ist der Satz: „Ein Krystallpolyëder ist gewendet, wenn dasselbe mit seinem Spiegelbilde nicht zur Deckung gebracht werden kann“, umzuändern in: „Ein gewendetes Krystallpolyëder kann mit seinem Spiegelbilde nicht zur Deckung gebracht werden“, weil noch andere Krystallpolyëder [Tetragonal sphenoïdisch tetartoëdrische (bisphenoïdische) Gruppe] möglich sind, welche diese Eigenschaft besitzen, aber nicht zu den gewendeten Formen gerechnet werden.

Seite 8 gehört die unter dem Titel: Reguläres System befindliche Krystallgruppe 4 in die folgende Abtheilung: Hexagonales System, wie dies aus der vorher Seite 7 gegebenen Uebersicht der Krystallgruppen hervorgeht.

Seite 113 und 114 fehlt in den Formeln für Limonennitrosochlorid und Carvoxim in der oben befindlichen Seitenkette ein C-Atom, wie aus einer Vergleichung mit der auf Seite 113 angeführten Limonenformel leicht ersichtlich ist.

Seite 422, §. 176 lies: §. 122 bis **137** statt 122 bis 127.

Seite 423 ist in der Fussnote 2, Zeile 3 von unten die Stelle: „beträgt das Normalgewicht statt 26,048 bloss 26,000 (genauer 26,003)“ umzuändern in: „beträgt das Normalgewicht statt 26,048 bloss **25,987**“.

Seite 445, Zeile 20 von oben lies: $c = 0{,}32856$ Pol. statt $c = 0{,}328\,856$ Pol.

Seite 452 ist in der Ueberschrift: VI. Bestimmung des Camphers statt $C_{10}H_{16}$ zu setzen: $C_{10}H_{16}O$.

Seite 456, Zeile 12 von oben ist an Stelle der Formel:

$$x = \frac{\gamma - \alpha}{\alpha - \beta} = \frac{\gamma + 40{,}309}{-13{,}711}$$

zu setzen:

$$x = \frac{\gamma - \beta}{\alpha - \beta} = \frac{\gamma + 26{,}598}{-13{,}711}$$

Seite 531, Zeile 19 von oben lies: **0,000114** statt 0,0114.

Seite 531, Zeile 25 von oben ist zu der angeführten Formel von Schönrock zu bemerken, dass dieselbe für eine ca. 24proc. Zuckerlösung gilt.

Seite 596 ist die für β-Oxycinchonin angeführte Beobachtung zu vereinigen mit der auf Seite 600 über dieselbe Substanz vorhandenen Angabe.

Erster Theil.

Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

I. Einleitung. Bezeichnungen und Rechnungsformeln.

1. Active Körper. Diejenigen Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, die Polarisationsebene eines durchgeleiteten polarisirten Lichtstrahles um einen gewissen Winkel gegen die ursprüngliche Lage zu drehen, werden als optisch-active oder circularpolarisirende, und die Eigenschaft selbst mit dem Namen optisches Drehungsvermögen bezeichnet.

Die Erscheinung der optischen Activität zeigen: 1. eine Anzahl anorganischer und organischer Substanzen im krystallisirten Zustande, 2. sehr viele Kohlenstoffverbindungen, wenn sie in flüssiger oder gelöster Form dem polarisirten Strahle dargeboten werden. Bei den ersten Körpern liegt die Ursache des Drehvermögens in dem Bau der Krystalle, bei den zweiten in einer asymmetrischen Lagerung der Atome innerhalb der chemischen Molecüle.

Je nach der Richtung, in welcher die Drehung der Polarisationsebene erfolgt, sind die activen Körper entweder:

rechtsdrehend, dextrogyr. — Zeichen: + oder *d*,
linksdrehend, laevogyr. — „ — „ *l*.

Wird eine organische *d*-Verbindung chemischen Umwandlungen ausgesetzt, so können die Derivate theils wieder rechtsdrehend, theils aber auch linksdrehend sein. Um die Abstammung von der ursprünglichen Substanz zu kennzeichnen, behält man innerhalb der Körpergruppe für alle diese Derivate den Buchstaben *d* bei, ohne damit zugleich die Drehrichtung angeben zu wollen. Soll die letztere bemerkt werden, so kann dies durch Zufügen von + oder — geschehen, wodurch sich die Zeichen *d* (+) und *d* (—), und für die Derivate einer linksdrehenden Muttersubstanz *l* (—) und *l* (+) ergeben.

Viele Körper treten in mehreren optisch sich ungleich verhaltenden isomeren Formen auf, und zwar hat man:

1. Active Modificationen, von welchen je zwei zusammen gehören und sogenannte optische Antipoden bilden, indem unter gleichen Verhältnissen die eine ebenso stark rechts, wie die andere links dreht. Sie werden als *d*-Form und *l*-Form bezeichnet.

2. Inactive Modificationen, welche Verbindungen oder Mischungen gleicher Mengen der activen Antipoden sind, und sich durch gewisse Mittel in die letzteren spalten lassen. Für diese sogenannten Racemkörper sind die Zeichen *r* oder *dl* oder $(d + l)$ in Anwendung.

3. Inactive Modificationen, welche nicht in active Componenten zerlegt werden können. Dieselben sollen in der Folge mit *i* bezeichnet werden [1]).

2. Maass des Drehvermögens. Specifische Drehung. — Bei activen Krystallen verhält sich der beobachtete Drehungswinkel proportional der Dicke der angewandten Platte, und es ist gebräuchlich, denselben auf die Schicht von 1 mm zu reduciren.

Um die Stärke der optischen Activität flüssiger oder gelöster Kohlenstoffverbindungen auszudrücken, dient der von Biot eingeführte Begriff der specifischen Drehung. Man versteht darunter denjenigen Drehungswinkel, welchen eine Flüssigkeit erzeugen muss, wenn sie in dem Volum von 1 ccm 1 g active Substanz enthält, und in einer Schicht von 1 dcm Länge auf den polarisirten Strahl wirkt. Diese aus den Beobachtungen zu berechnende Grösse hat nach Biot's Vorschlag das Zeichen $[\alpha]$ erhalten.

Vorläufig möge hier über die specifische Drehung, deren ausführliche Erörterung in späteren Capiteln folgt, Nachstehendes bemerkt werden:

Wie die Erfahrung ergeben hat, ist die Grösse des Drehungswinkels, welchen eine active Flüssigkeit im Polarisationsapparate zeigt, abhängig von:

1. Der Länge der durchstrahlten Schicht, und zwar verhält er sich derselben genau proportional.

2. Der Wellenlänge des angewandten Lichtstrahles. Wie die Brechung des gewöhnlichen Lichtes nimmt im Allgemeinen die

[1]) Der Buchstabe *i* ist vielfach auch für die Racemverbindungen angewandt worden, es erscheint jedoch zweckmässig, ihn bloss für die nicht spaltbaren inactiven Formen zu gebrauchen. Um ferner Verwechselungen mit den Isoverbindungen zu vermeiden, welche ebenfalls häufig mit *i* bezeichnet werden, wäre für diese der Buchstabe *J* empfehlenswerth. — Ganz zu vermeiden ist die für rechtsdrehende Körper bisweilen gebrauchte Bezeichnung *r* statt *d*, indem sie eine internationale Verwendung nicht zulässt und auch für die Racemverbindungen in Anspruch genommen ist.

Drehung des polarisirten mit abnehmender Wellenlänge zu; sie ist also am kleinsten für rothe, am grössten für violette Strahlen. Meistens benutzt man zu den Beobachtungen das homogene gelbe Licht der Natriumflamme, entsprechend der Fraunhofer'schen Linie *D*. — Werden die Drehungen für verschiedene Strahlen gemessen, so ergiebt sich daraus die Rotationsdispersion der Substanz.

3. Von der Temperatur der Flüssigkeit. Dieselbe hat bei gewissen Substanzen geringen Einfluss, bei vielen bringt sie theils Erniedrigung, theils Erhöhung des Rotationswinkels hervor. — Als Normaltemperatur wird gewöhnlich 20° als die geeignetste gewählt.

Bei an und für sich flüssigen activen Körpern sind zur Ableitung der specifischen Drehung folgende Beobachtungen erforderlich:

α der nach rechts oder links gerichtete Drehungswinkel für einen bestimmten Lichtstrahl, ausgedrückt in Graden des 360 theiligen Kreises und Decimalen derselben. (Die Angabe von Minuten und Secunden ist wenig gebräuchlich.)

l die Länge der angewandten Röhre, ausgedrückt in Decimetern.

t die Temperatur der Flüssigkeit in der Röhre.

d die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur t, und zwar bezogen auf Wasser von 4° als Einheit, in welchem Falle d das Gewicht von 1 ccm in Grammen angiebt. — Ermittelt man die Dichte mit Hülfe eines Pyknometers, und es fasst dasselbe bei der Temperatur 20° W Gramm Wasser und F Gramm Flüssigkeit, so ist

$$d_4^{20} = \left(\frac{F}{W} \cdot 0{,}99705\right) - 0{,}00120.$$

Der oben gegebenen Definition zufolge ergiebt sich sodann die specifische Drehung der flüssigen Substanz aus:

$$\text{(I)} \qquad [\alpha] = \frac{\alpha}{l \, . \, d}.$$

Wenn die Lichtart (*D*) und ferner die angewandte Temperatur (z. B. 20°) beigefügt wird, so stellt die specifische Rotation eine charakteristische Constante der betreffenden Verbindung dar.

Z. B. Nicotin: $[\alpha]_D^{20^0} = - 161{,}55^0$.

Feste active Substanzen sind mittelst einer inactiven Flüssigkeit in Lösung zu bringen. Die Herstellung der letzteren kann auf zwei Arten geschehen:

1. Mit Hülfe eines Messkölbchens, dessen Inhalt nach wahren Cubikcentimetern bei einer bestimmten Temperatur (20°) bekannt ist. Man wägt in dem leeren Gefässe eine gewisse Menge activer Substanz ab, bewirkt durch Zufügen der Flüssigkeit die Lösung und füllt bis zur Marke auf. Daraus berechnet sich:

1*

c die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activen Stoffes in 100 ccm Lösung,

und es folgt die specifische Drehung unter der Annahme, dass der Drehungswinkel proportional der Concentration ist, aus:

$$\text{(II)} \qquad [\alpha] = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, c} \,.$$

2. Man löst in einem verschliessbaren Gefässe eine gewogene Menge activer Substanz in der Flüssigkeit und bestimmt das Gewicht der Lösung. Daraus ist zu berechnen:

p die Gewichtsprocente activer Substanz,
q „ „ inactiven Lösungsmittels.

Sodann muss, um die Concentration der Lösung zu finden, die Dichte d der letzteren bei einer gegebenen Temperatur (20°) bestimmt werden. Da $pd = c$ ist, so folgt:

$$\text{(III)} \qquad [\alpha] = \frac{100 \,.\, \alpha}{l\,p\,d} \,.$$

Dieses letztere Verfahren ist dann anzuwenden, wenn die Abhängigkeit der specifischen Drehung eines Körpers von der Zusammensetzung der Lösung untersucht werden soll.

Bei Angabe der specifischen Drehung einer gelösten Substanz muss stets das angewandte Lösungsmittel bemerkt werden, ferner die Concentration oder der Procentgehalt nebst dem specifischen Gewichte. Die Beobachtungen lassen sich in folgender Form angeben:

Z. B. Laurineen-campher { (Alkohol von 98 Volumproc. $c = 25{,}35$) $[\alpha]_D^{20} = + 44{,}90^0$,
(Eisessig $p = 39{,}72$, $d_4^{20} = 1{,}0113$) $[\alpha]_D^{20} = + 47{,}18^0$.

Wie die Erfahrung gezeigt hat, giebt es active Substanzen, deren specifische Drehung, wenn sie aus verschieden concentrirten Lösungen abgeleitet wird, stets constant bleibt oder wenigstens nur geringe Aenderungen erleidet. Bei derartigen Körpern, wie z. B. Rohrzucker, Milchzucker, gelöst in Wasser, verhält sich der Drehungswinkel genau proportional der Concentration, und es lässt sich daher mittelst der Formel:

$$\text{(IV)} \qquad c = \frac{100 \,.\, \alpha}{l\,[\alpha]}$$

der Gehalt irgend einer Lösung bestimmen, wenn der Werth von $[\alpha]$ gegeben ist. Hierauf gründet sich die polaristrobometrische Analyse, speciell die Saccharimetrie.

Bei der Mehrzahl der activen Körper tritt aber die Erscheinung auf, dass die specifische Drehung mit wachsender Verdünnung der Lösung zu- oder abnimmt, und zwar in sehr verschieden starkem Grade, auch sogar bisweilen das Vorzeichen wechselt. In diesen Fällen muss eine Aenderung der Beschaffenheit der activen Substanz durch

das Lösungsmittel vor sich gehen. Hat man die Werthe von $[\alpha]$ für eine Anzahl Lösungen von verschiedener Zusammensetzung ermittelt, so kann die Abhängigkeit der specifischen Drehung von den Grössen q oder p durch die empirischen Formeln:

(V) $$[\alpha] = A + Bq$$

(VI) $$[\alpha] = a + bp$$

oder

(V′) $$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

(VI′) $$[\alpha] = a + bp + cp^2$$

dargestellt werden, deren Constanten ABC oder abc aus den Versuchszahlen zu berechnen sind.

In den Formeln (V) und (V′) drückt die Constante A die specifische Drehung der activen Substanz im unvermischten Zustande aus, und es geben B und C die Aenderungen an, welche dieselbe durch 1 Proc. des inactiven Lösungsmittels erleidet. Setzt man $q = 100$, so folgt die specifische Drehung bei unendlich grosser Verdünnung.

Bei Wahl der Ausdrücke (VI) und (VI′) entspricht die Constante a der specifischen Drehung bei unendlich grosser Verdünnung, und der Werth für die reine active Substanz resultirt, wenn $p = 100$ gesetzt wird.

Sollen die Constanten AB und ab der Formeln (V) und (VI) gegenseitig umgerechnet werden, so ist zu setzen:

$$A = a + 100\,b \qquad a = A + 100\,B$$
$$B = -\,b \qquad b = -\,B$$

und bezüglich der dreigliedrigen Ausdrücke (V′) und (VI′) hat man:

$$A = a + 100\,b + 10\,000\,c \qquad a = A + 100\,B + 10\,000\,C$$
$$B = -\,b - 200\,c \qquad b = -\,B - 200\,C$$
$$C = c \qquad c = C$$

Sind ferner für eine active Substanz, deren Moleculargewicht M sein soll, die Constanten der Gleichung:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2$$

bestimmt worden, und handelt es sich darum, die letztere so umzurechnen, dass sie für ein Derivat (Hydrat, Salz u. s. w.) gelten, welchem das Moleculargewicht M' zukommt, wodurch die Formel übergeht in:

$$[\alpha]' = a' + b'p + c'p^2,$$

so ist:

$$a' = a\,\frac{M}{M'} \qquad b' = b\left(\frac{M}{M'}\right)^2 \qquad c' = c\left(\frac{M}{M'}\right)^3.$$

3. Als **moleculares Drehvermögen** oder **Molecularrotation** $[M]$ bezeichnet man die mit dem Moleculargewicht multiplicirte specifische Drehung eines activen Körpers. Zur Vermeidung unbequem

grosser Zahlen ist es jedoch gebräuchlich, den hundertsten Theil des Werthes zu nehmen, wonach:

$$[M] = \frac{M}{100} [\alpha].$$

In diesem Falle drückt $[M]$ den Drehungswinkel aus, welcher auftreten müsste, wenn in dem Raume von 1 ccm 1 Grammmolecül des activen Stoffes enthalten ist, und die Dicke der durchstrahlten Schicht 1 mm beträgt.

Das moleculare Drehvermögen findet zu Zwecken stöchiometrischer Vergleiche Anwendung.

4. Geschichtliches. Die Drehung der Polarisationsebene wurde zuerst im Jahre 1811 von Arago an Quarzplatten beobachtet. Biot und Seebeck entdeckten 1815 die optische Activität gewisser organischer Substanzen (Terpentinöl, ferner Zucker und Weinsäure in wässerigen Lösungen), und ersterer stellte durch eine lange Reihe wichtiger Arbeiten, welche sich über einen Zeitraum von 47 Jahren (1813 bis 1860) erstrecken, die Gesetze der Erscheinung, sowie ihre Natur fest. Fresnel gab 1823 die Theorie der Bergkrystallphänomene, wobei er auch den Ausdruck „Circularpolarisation" einführte, und ferner wurde 1831 von Herschel erkannt, dass ein Zusammenhang zwischen der Flächenausbildung und dem Drehungsvermögen am Quarze stattfindet. Eine weitere epochemachende Entdeckung auf diesem Gebiete geschah durch Pasteur, welcher 1848 bei der Traubensäure und den Weinsäuren nachwies, dass eine und dieselbe active Substanz in zwei entgegengesetzt drehenden, sowie in inactiven Modificationen auftreten kann. Den letzten bedeutenden Fortschritt bewirkte endlich die im Jahre 1874 gleichzeitig von van't Hoff und Le Bel aufgefundene Beziehung zwischen dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen und ihrer atomistischen Constitution, wodurch der Begriff des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in die Wissenschaft eingeführt wurde.

II. Classification der activen Substanzen.

5. Vorbemerkungen. Beziehung zwischen Krystallform und Drehung. Alle Körper, welche im krystallisirten Zustande oder in Lösung die Polarisationsebene des Lichtes drehen, krystallisiren, wie Pasteur[1]) feststellte, in sogenannten gewendeten Formen, und die Krystalle der rechts- und linksdrehenden Modification eines activen Körpers sind enantiomorph.

[1]) Pasteur, C. r. **26**, 535; **27**, 401; **35**, 180. — Vergl. auch Becke, Min. u. petrogr. Mitth. v. Tschermak **10**, 414 (1889); **12**, 256 (1891).

Ein Krystallpolyëder ist gewendet, wenn dasselbe mit seinem Spiegelbilde nicht zur Deckung gebracht werden kann. Die ursprüngliche Form und die ihrem Spiegelbilde entsprechende verhalten sich also wie die rechte Hand zur linken, sie zeigen die in der Krystallographie als Enantiomorphie bezeichnete Eigenschaft.

Gewendete Formen können in geometrischer und physikalischer Hinsicht nur Symmetrieaxen besitzen, aber kein Centrum der Symmetrie und keine Ebene der einfachen oder zusammengesetzten Symmetrie [1]). Unter den möglichen 32 Krystallgruppen zeigen 11 gewendete Formen, und zwar sind dieselben nachstehend mit den von Liebisch (in Klammern mit den von Groth) gegebenen Bezeichnungen zusammengestellt.

I. Reguläres System.

1. Plagiëdrisch-hemiëdrische (pentagon-ikositetraëdrische) Gruppe.
2. Tetartoëdrische (tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische) Gruppe.

II. Hexagonales System.

3. Trapezoëdrisch-hemiëdrische (hexagonal-trapezoëdrische) Gruppe.
4. Erste hemimorph-tetartoëdrische (hexagonal-pyramidale) Gruppe.
5. Trapezoëdrisch-tetartoëdrische (trigonal-trapezoëdrische) Gruppe.
6. Ogdoëdrische (trigonal-pyramidale) Gruppe.

III. Tetragonales System.

7. Trapezoëdrisch-hemiëdrische (trapezoëdrische) Gruppe.
8. Hemimorph-tetartoëdrische (pyramidale) Gruppe.

IV. Rhombisches System.

9. Hemiëdrische (bisphenoïdische) Gruppe.

V. Monoklines System.

10. Hemimorphe (sphenoïdische) Gruppe.

VI. Triklines System.

11. Hemiëdrische (asymmetrische) Gruppe.

In allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie der hier in Betracht kommenden Körper ausgeführt werden konnte, hat sich der Eingangs erwähnte Satz, dass mit dem Drehungsvermögen stets auch Enantiomorphie der Krystalle verbunden sei, bestätigt [2]). Wie die Erfahrung ergeben hat, ist der Satz jedoch nicht umkehrbar, d. h. man kann, wenn die Krystalle eines

[1]) Das Nähere über die Symmetrie-Eigenschaften enantiomorpher Formen siehe in den Werken von: Th. Liebisch, Grundriss der physikalischen Krystallographie, Leipzig 1896. P. Groth, Physikalische Krystallographie, 3. Aufl., Leipzig 1895. — [2]) Liebisch, a. a. O., S. 41, 426.

Körpers „gewendete" sind, daraus nicht den Schluss ziehen, dass dieselben entweder als solche oder im gelösten Zustande circularpolarisirend wirken müssen. So krystallisiren z. B. die Verbindungen NH_4Cl — $Ba(NO_3)_2$ — $Li_2SO_4 + H_2O$, $NiSO_4 + 6\,H_2O$ — $Sr(CHO_2)_2 + 2\,H_2O$ u. a. in gewendeten Formen, und doch sind dieselben sowohl als Krystalle wie in Lösung vollständig inactiv [1]).

Die sämmtlichen optisch-activen Substanzen lassen sich in drei wesentlich verschiedene Classen theilen.

6. Erste Classe. **Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen, und diese Eigenschaft vollständig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand** (durch Schmelzung oder Lösung) **übergeführt werden.**

An Krystallen hat man Circularpolarisation bis jetzt nur beobachtet, wenn sie dem regulären, hexagonalen oder tetragonalen Systeme angehören, also den Gruppen 1 bis 8 der oben angeführten Uebersicht entsprechen. Bis jetzt sind folgende hierher gehörige anorganische und organische Körper aufgefunden worden:

Reguläres System.

Gruppe 2	Natriumchlorat	$NaClO_3$
	Natriumbromat	$NaBrO_3$
	Natriumsulfantimoniat	$Na_3SbS_4 + 9$ aq.
	Natriumuranylacetat	$Na.UO_2(C_2H_3O_2)_3$
Gruppe 4	Kaliumlithiumsulfat	$KLiSO_4$
	Ammoniumlithiumsulfat	$(NH_4)LiSO_4$
	Rubidiumlithiumsulfat	$RbLiSO_4$
	Kaliumsulfat-Lithiumchromat	$K_2SO_4 + Li_2CrO_4$.

Hexagonales System.

Gruppe 5	Quarz	SiO_2
	Zinnober	HgS
	Kaliumdithionat	$K_2S_2O_6$
	Rubidiumdithionat	$Rb_2S_2O_6$
	Calciumdithionat	$CaS_2O_6 + 4$ aq.
	Strontiumdithionat	$SrS_2O_6 + 4$ aq.
	Bleidithionat	$PbS_2O_6 + 4$ aq.
	Benzil	$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$.

(Weinsaures Rubidium und Cäsium, Laurineencampher und Maticocampher gehören zur Classe II.)

Gruppe 6	Natriumperjodat	$NaJO_4 + 3$ aq.

[1]) Einwendungen gegen das Pasteur'sche Gesetz sind von Wyrouboff (Ann. chim. phys. [6] 8, 416; [7] 1, 10), sowie Walden (B. 29, 1692) erhoben worden. Eine Zurückweisung derselben gab Herm. Traube (B. 29, 2446).

Tetragonales System.

Gruppe 7	Aethylendiaminsulfat	$(N_2H_4 . C_2H_4)H_2SO_4$
	Guanidincarbonat	$(CH_5N_3)H_2CO_3$
	Diacetylphenolphtaleïn	$C_{20}H_{12}(C_2H_3O_2)_2O_4$
	Sulfobenzoltrisulfid	$(C_6H_5 . SO_2 . S)_2S$
	Sulfotoluoltrisulfid	$(C_7H_7 . SO_2 . S)_2S$

(Strychninsulfat gehört zur Classe II.)

Die zum regulären Systeme gehörigen optisch einfach brechenden Krystalle zeigen die Drehung der Polarisationsebene nach allen Richtungen in gleicher Stärke, wie dies besonders von Sohncke[1]) bei Natriumchlorat nachgewiesen wurde. Bei den hexagonalen und tetragonalen Krystallen, welche einaxig doppeltbrechend sind, ist die Erscheinung der Circularpolarisation nur in der Richtung der optischen Axe wahrzunehmen, es müssen also senkrecht zu dieser geschnittene Platten hergestellt werden. An normalen zweiaxigen, zum rhombischen, monoklinen und triklinen Systeme gehörigen Krystallen hat man bis jetzt kein Drehungsvermögen beobachtet, und es kann dasselbe, wie Wiener[2]) nachgewiesen hat, in allen den Fällen auch nicht aufgefunden werden, wo zugleich starke Doppelbrechung stattfindet.

Fig. 1.

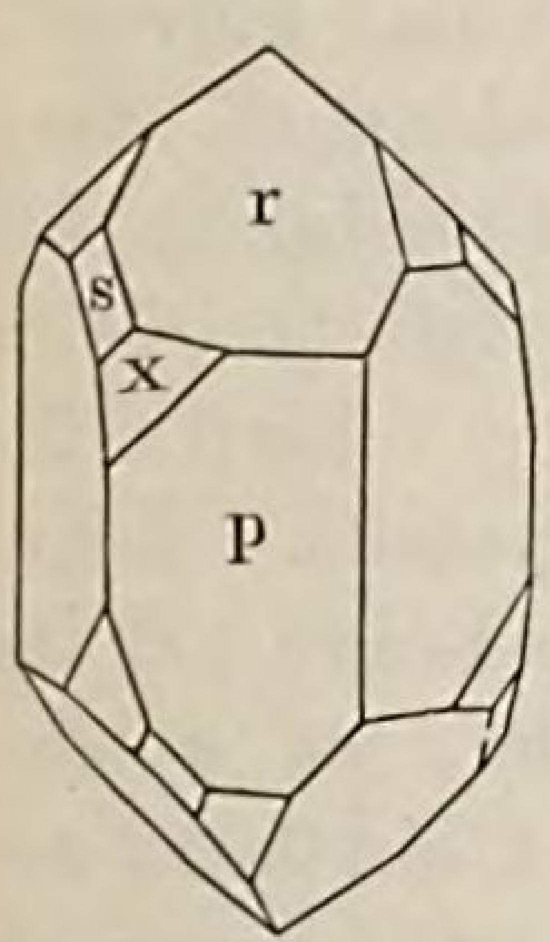
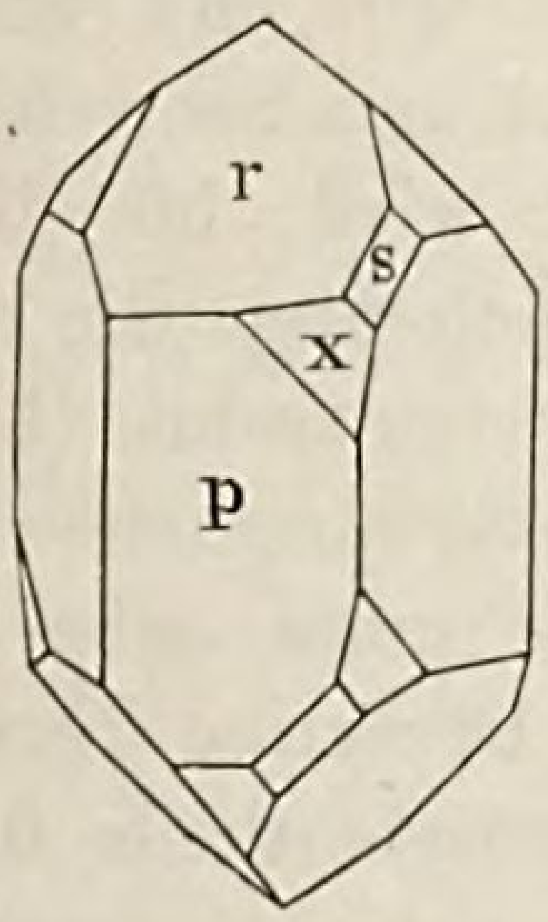


Fig. 2.



Sämmtliche angeführten activen Krystalle erscheinen in rechts- und linksdrehenden Individuen, deren Wirkung für eine gleiche Schicht der durchstrahlten Schicht genau übereinstimmt. Die Drehrichtung steht im Zusammenhange mit der Enantiomorphie der Krystalle, welche sich in der geometrischen Ausbildung der letzteren häufig durch das Auftreten sogen. hemiëdrischer bezw. tetartoëdrischer, an den verschiedenen Individuen entgegengesetzt geordneter Flächen kenntlich macht. Das bekannteste Beispiel bietet der hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch krystallisirende Quarz, wo sehr oft die tetartoëdrischen Flächen s und x erscheinen, und zwar liegt bei den rechtsdrehenden Krystallen (Fig. 2) die Fläche s rechts von x, bei den linksdrehenden (Fig. 1) links von x. Die eine Form stellt das Spiegelbild der anderen dar. Analoge Verhältnisse zeigen sich bei den anderen Krystallen der Classe [3]).

Die Stärke des Drehungsvermögens der verschiedenen activen Krystalle ist bei gleicher Dicke der durchstrahlten Schicht sehr ungleich.

[1]) Sohncke, Wied. Ann. 3, 530. — [2]) Wiener, ebend. 35, 1. — [3]) Die betreffenden Fälle sind sämmtlich in den erwähnten Werken von Groth sowie Liebisch behandelt.

Die nebenstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der bisher beobachteten Drehungswinkel für Platten von 1 mm Dicke, und für Lichtstrahlen von verschiedenen Wellenlängen. Die letzteren, in Milliontel Millimeter ($\mu\mu$) ausgedrückt, entsprechen entweder den Fraunhofer'schen Linien C, D, E, F, G, mittlerem gelbem Licht j, oder den Linien des Lithiums, Natriums und Thalliums. Die Körper sind nach der Grösse ihres Drehungsvermögens für den Strahl D geordnet [1]).

Mischkrystalle aus isomorphen activen Krystallen zeigen ein Drehvermögen, welches sich nahezu proportional dem Procentgehalte und dem Ablenkungswinkel der beiden Componenten verhält. Den Nachweis hierfür lieferte besonders Bodländer [2]) bei einer Anzahl verschiedener Mischkrystalle aus Bleidithionat und Strontiumdithionat.

Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande. Die Frage, ob in dieser Form das Drehvermögen der Theilchen noch in der gleichen Stärke vorhanden ist, wie in den grossen Krystallen, oder ob es abnimmt, wenn die Verkleinerung einen gewissen Grad erreicht hat, wurde an Natriumchlorat geprüft [Landolt [3])]. Das Salz besitzt als Krystallplatten von 1 mm Dicke für weisses Licht den Drehungswinkel $\alpha_j = \pm 3{,}54^0$, und da die Dichte $d = 2{,}488$ beträgt, ist die specifische Drehung $[\alpha]_j = \alpha/d = \pm 1{,}42^0$. Zerreibt man die Krystalle möglichst fein und bringt das Pulver in eine Mischung von absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, deren Zusammensetzung so lange geändert wird, bis die Flüssigkeit klar wird, d. h. den gleichen Brechungsexponenten wie das Salz besitzt, so zeigt die Suspension in einer Polarisationsröhre (Länge 1 bis 1,5 dm) die Rechts- oder Linksdrehung der ursprünglichen Krystalle. Behufs gleichförmiger Vertheilung des Pulvers muss dabei die Röhre um ihre Längsaxe rotiren gelassen werden. Derartige Versuche, bei welchen der Durchmesser der Salzkörnchen grösstentheils 0,004 bis 0,012 mm, oder auch nur 0,003 bis 0,007 mm betrug, ergaben die specifische Drehung [4]) $[\alpha]_j = \pm 1{,}36$ bis $1{,}49^0$, im Mittel $\pm 1{,}41^0$, bezogen auf eine Schicht von 1 mm Länge. Da dieser Werth ganz mit dem für die grossen Krystalle erhaltenen übereinstimmt, so folgt, dass bei dem Zerreiben auf die angegebene Korngrösse die krystallinische active Structur

[1]) Ausserdem liegen noch folgende Beobachtungen vor, welche sich auf ein nicht näher definirtes grünes Licht beziehen:

Strontiumdithionat	1,64°	Pape, Pogg. Ann. 139, 224. 1870.
Calciumdithionat	2,09°	

Für Quarz und Natriumchlorat finden sich ausführlichere Angaben in dem Capitel über Rotationsdispersion.

[2]) Bodländer, Inaug.-Diss. Breslau 1882; Wied. Beibl. 7, 396. — [3]) Landolt, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1896, 785; B. 29, 2404. — [4]) Die specifische Drehung fester activer Theilchen ergiebt sich wie bei Lösungen aus $[\alpha] = \alpha v / l p$, wo α den Drehungswinkel, l die Länge der Röhre, v den Voluminhalt derselben, und p das Gewicht darin suspendirten Pulvers bedeutet.

Farbe	Roth		Gelb		Grün		Blau	Indigo	Beobachter[1])
Wellenlänge $\mu\mu$	670,8	656,2	589,2	556	535,1	526,9	486,1	430,7	
Linie	*Li*	*C*	*D = Na*	*j*	*Tl*	*E*	*F*	*G*	
Uranylnatriumacetat	—	—	1,48 a	1,8 b	—	—	—	—	1 a, 1 b
Kaliumsulfat-Lithiumchromat	—	—	1,93	—	—	—	—	—	2
Natriumsulfantimoniat	—	—	—	2,67	—	—	—	—	3
Natriumbromat	—	—	2,17 a	2,8 b	—	—	—	—	4 a, 4 b
Natriumchlorat	—	2,51	3,14	3,54 a	—	3,95	4,64	5,95	5, 5 a
Kaliumlithiumsulfat	—	—	3,44	—	—	—	—	—	6
Bleidithionat	—	4,09 a	5,53 a	6,34 b	—	7,25 a	8,88 a	—	7 a, 7 b
Kaliumdithionat	—	6,18	8,39	—	—	10,51	12,33	—	8
Guanidincarbonat	12,58	—	14,58	—	17,07	—	—	—	9
Aethylendiaminsulfat	—	—	15,5	—	—	—	—	—	10
Diacetylphenolphtaleïn	17,1	—	19,7	—	23,8	—	—	—	11
Quarz	16,43 b	17,31 a	21,718 c	24,5 d	26,66 b	27,54 a	32,76 a	42,59 a	12 a, b, c, d
Natriumperjodat	—	19,4	23,3	—	—	28,5	34,2	47,1	13
Benzil	—	—	24,84	—	—	—	—	—	14
Zinnober	270—300		—	—	—	—	—	—	15

[1]) Beobachter: 1 a) Hermann Traube, Landolt-Börnstein's Phys. chem. Tab. 2. Aufl., S. 459 (1894). — 1 b) Marbach, Pogg. Ann. **94**, 412 (1855). — 2) H. Traube, a. a. O. — 3) Marbach, Pogg. Ann. **99**, 451 (1856). — 4 a) H. Traube, a. a. O. — 4 b) Marbach, Pogg. Ann. **94**, 420 (1855); **99**, 457. — 5) Mittel der Bestimmungen von Sohncke [Wied. Ann. **3**, 529 (1878)] und Ch. E. Guye [Arch. d. Gen. (3) **22**, 130 (1889)]. Siehe das Capitel über Rotationsdispersion. — 5 a) Marbach, Pogg. Ann. **91**, 482 (1854); **94**, 419; **99**, 451. — 6) H. Traube, N. Jahrb. f. Mineral. 1894, I, 178. — 7 a) Pape, Pogg. Ann. **139**, 224 (1870). — 7 b) Bodländer, Groth's Zeitschr. f. Kryst. **9**, 309 (1884). — 8) Pape, Pogg. Ann. **139**, 224 (1870). — 9) Bodewig, ebend. **157**, 122 (1876). — 10) v. Lang, Wien. Ber. **65**, II, 30 (1872). — 11) Bodewig, Groth's Zeitschr. f. Kryst. **1**, 72 (1877). — 12 a) Soret u. Sarasin, C. r. **95**, 635 (1882). Siehe das Capitel über Rotationsdispersion. — 12 b) v. Lang, Wien. Ber. **74**, II, 209 (1876). — 12 c) Gumlich, Wiss. Abh. d. phys.-tech. Reichsanstalt II, 201 (1895). — 12 d) Biot, Broch. — 13) Groth, Pogg. Ann. **137**, 433 (1869). — 14) Des Cloizeaux, C. r. **68**, 308 (1869); **70**, 1209 (1870). — 15) Ders., ebend. **44**, 876, 909 (1857).

der Theilchen noch nicht die mindeste Aenderung erlitten hat. Die Frage, welche Grösse die kleinsten noch circularpolarisirenden Krystallelemente besitzen, und aus wie vielen Einzelmolecülen sie zusammengesetzt sind, bleibt unbeantwortet.

Die optische Activität des Natriumchlorats erlischt dagegen in wässeriger Lösung vollständig, und zwar auch, wenn die letztere sich im übersättigten Zustande befindet. Fällt man das Salz mittelst Alkohol aus, so sind die krystallinischen Niederschläge, gleichgültig ob Rechts- oder Linkskrystalle gelöst worden waren, im suspendirten Zustande geprüft, entweder inactiv oder sie zeigen eine der beiden Drehungsrichtungen. Die specifische Rotation ist aber immer kleiner als die normale ($\pm$ 1,41°), es sind daher die Fällungen Gemenge von Rechts- und Linkssalz. Welches von beiden vorwiegt, hängt davon ab, welche Drehrichtung die bei der Abscheidung zuerst gebildeten kleinen Krystalle besitzen. Dafür spricht, dass, wenn von zwei Portionen einer gesättigten Lösung die eine mit einer minimalen Menge festem Rechtssalz, die andere mit Linkssalz versetzt und dann mit Alkohol gefällt wird, die Niederschläge in entsprechendem Sinne drehen.

Ueber die Ursache der Krystalldrehung siehe §. 9 und 10.

7. Zweite Classe. **Körper, welche sowohl im krystallisirten wie amorphen** (geschmolzenen oder gelösten) **Zustande drehen.** Bis jetzt sind folgende sechs Körper dieser Art bekannt:

Maticocampher,	Rubidiumtartrat,
Patchoulicampher,	Cäsiumtartrat,
Laurineencampher,	Strychninsulfat [1]).

Bei denselben ist es von Interesse, das Drehvermögen der Krystalle zu vergleichen mit demjenigen einer gleich dicken Schicht der Substanz im amorphen Zustande (H. Traube). In dem letzteren äussert sich bloss die Wirkung der Einzelmolecüle, während bei den ersteren noch der Einfluss eines besonderen krystallinischen Baues hinzutreten kann. In diesem Falle muss sich die Moleculardrehung und die Krystalldrehung entweder summiren oder, wenn sie entgegengesetzte Richtung besitzen, theilweise aufheben.

Ueber die betreffenden Substanzen liegen folgende Beobachtungen vor:

Maticocampher, $C_{12}H_{20}O$ [2]). Das Drehvermögen der hexagonal-

[1]) In neuester Zeit hat W. J. Pope (Ch. Soc. 69, 971) noch folgende zwei zu dieser Gruppe gehörige Körper erkannt:

Cis-π-Camphansäure $\overline{O . C_8H_{13}<{CO \atop COOH}}$ } Kipping, Ch. Soc. 69, 943,

Trans-Camphotricarbonsäure $C_7H_{11}(COOH)_3$ } Ebend., S. 951.

Angaben der Drehungswinkel fehlen noch.

[2]) Kügler, Ber. 16, II, 2841.

trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Krystalle wurde von Hintze [1]) entdeckt, und von ihm sowie später von H. Traube [2]) gemessen. Für eine Platte von 1 mm Dicke ergaben sich die Drehungswinkel:

(Hintze): $\alpha_{Li} = -1{,}68^0$, $\alpha_{Na} = -2{,}07^0$, $\alpha_{Tl} = -2{,}47^0$;
(Traube): $\alpha_{Na} = -1{,}81^0$, $-1{,}96^0$, $-1{,}86^0$.
Im Mittel ist: $\alpha_D = -1{,}92^0$.

Rechtsdrehende Krystalle sind bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Das Rotationsvermögen der bei 94⁰ schmelzenden Substanz im flüssigen Zustande hat H. Traube [3]) mittelst einer Röhre von 1 dm Länge bei folgenden Temperaturen bestimmt:

Temperatur t	Drehungswinkel für 1 dm α_D	Dichte bei t^0 d_4^t	Specif. Drehung $[\alpha]_D$
108⁰	— 26,29⁰	0,924	— 28,45⁰
115	— 25,59	0,901	— 28,40
126	— 24,74	0,874	— 28,32
135	— 23,86	0,845	— 28,24

Aus der Abnahme der specifischen Drehung mit steigender Erwärmung berechnet sich für gewöhnliche Temperatur (20⁰) annähernd $[\alpha]_D = -29{,}1$. Beinahe den gleichen Werth, nämlich — 28,7, erhielt Traube aus einer 10proc. Lösung des Camphers in Chloroform. Setzt man $[\alpha]_D = -29$, so bedeutet diese Zahl den Drehungswinkel, welcher einer 100 mm langen Schicht amorphen Camphers von der idealen Dichte 1 zukommt, und wird die Drehung des krystallisirten Camphers mit Zugrundelegung des specifischen Gewichtes desselben (1,080 bei 15⁰) auf die gleichen Einheiten bezogen, so folgt:

$$[\alpha]_D = -\frac{1{,}92 \,.\, 100}{1{,}080} = -178^0.$$

Die Rotationswinkel der amorphen und krystallisirten Substanz verhalten sich demnach wie 29 : 178, und indem man annimmt, dass in der letzteren Zahl die moleculare Drehung enthalten ist, würde auf Rechnung der activen Krystallstructur der Betrag von 178 — 29 = 149⁰ kommen. Somit rührt die circularpolarisirende Wirkung der Krystalle zu etwa $^1/_6$ von der Moleculardrehung und zu $^5/_6$ von der Krystalldrehung her.

Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$. Das zuerst von v. Seherr-Thoss [4]) beobachtete Drehvermögen der hexagonalen Krystalle wurde von H. Traube [5]) gemessen, wobei sich $\alpha_D = -1{,}325$ für 1 mm ergab. v. Montgolfier [6]) hat als specifische Rotation des bei 59⁰ geschmolzenen Camphers $[\alpha]_D = -118^0$ (bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Hintze, Pogg. Ann. **157**, 127, 1876. — [2]) Traube, Sitzber. d. Berl. Akad. 1895, I, 195. — [3]) Ders., Groth's Zeitschr. f. Krystallog. **22**, I, 47. — [4]) Privatmitth. — [5]) Ders., Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1895, I, 195. — [6]) v. Montgolfier, Bull. soc. chim. [2] **28**, 414, 1877.

würde sie etwa 118,3° sein) gefunden, und ferner aus alkoholischen Lösungen, wo die Drehung mit der Verdünnung abnimmt, für die reine Substanz den maximalen Werth $[\alpha]_D = - 124,5$ abgeleitet. Aus diesen beiden Zahlen berechnen sich, wenn das specifische Gewicht nach Gal[1]) zu 1,051 (für Krystalle geltend) angenommen wird, die Drehungswinkel einer 1 mm dicken Schicht zu $\alpha_D = 1,24$ und 1,31, welche Werthe von dem an Krystallen beobachteten 1,325 sehr wenig abweichen. Es liegt also hier der Fall vor, dass die Krystalldrehung nahe mit der molecularen Drehung zusammenfällt, somit ein Einfluss der ersteren nicht oder nur in sehr schwachem Grade sich bemerklich macht.

Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$. Die nach H. Traube hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Krystalle zeigen, wie v. Seherr-Thoss[2]) fand, für 1 mm Plattendicke folgende Drehungswinkel nach rechts:

Weisses Licht	Strahl *B*	Strahl *D*	Uebergangsfarbe	Strahl *G*
0,875°	0,455°	0,65°	0,73°	1,818°.

Aus den Lösungen des Camphers in verschiedenen Flüssigkeiten ergiebt sich als maximale, für die reine amorphe Substanz geltende specifische Drehung $[\alpha]_D = + 55,5^0$ [3]); somit ist, wenn die Dichte gleich der des krystallisirten Camphers zu 0,998 angenommen wird, der Rotationswinkel einer 1 mm dicken Schicht $\alpha_D = + 0,55^0$. Dieser Werth ist nur wenig niedriger, als der für die Krystalle beobachtete, $\alpha_D = + 0,65^0$, so dass also auch hier die Activität der letzteren fast ganz von der molecularen Drehung herzurühren scheint.

Rechts- und linksweinsaures Rubidium, $Rb_2.C_4H_4O_6$. Beide Salze krystallisiren nach H. Traube hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch. Wie Wyrouboff[4]) und später Traube[5]) fanden, zeigen die mit gewöhnlicher Rechtsweinsäure dargestellten Krystalle als solche Linksdrehung, die mit Linksweinsäure bereiteten Rechtsdrehung, und zwar wurde für Platten von 1 mm Dicke beobachtet:

	Rechtsweins. Salz	Linksweins. Salz
von Wyrouboff:	$\alpha_D = - 10,7$	$\alpha_D = + 10,5$
„ Traube:	$- 10,24$	$+ 10,12$

Löst man die linksdrehenden Krystalle in Wasser, so zeigt die Flüssigkeit Rechtsdrehung und umgekehrt. Das specifische Rotationsvermögen vermindert sich mit steigender Verdünnung, und zwar stellt sich nach Versuchen von Rimbach[6]) bei dem in Lösung rechtsdrehenden Salz die Aenderung durch die Formel:

$$[\alpha]_D^{20^0} = + 25,63 - 0,06123\, q$$

[1]) Gal, Zeitschr. f. Chem. 1869, 220. — [2]) v. Seherr-Thoss, Zeitschr. f. Krystallog. 23, 583. 1894. — [3]) Mittelwerth der Bestimmungen von Landolt (Liebig's Ann. 189, 332. 1877) u. Rimbach (Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 698. 1892). — [4]) Wyrouboff, Journ. d. Phys. [3] 3, 451. 1894. — [5]) H. Traube, Sitzber. d. Berl. Akad. 1895, I, 195. — [6]) Rimbach, Zeitschr. f. physikal. Chem. 16, 671. 1895.

dar, in welcher q den Procentgehalt an Wasser bedeutet. Dieser Ausdruck ist aus Lösungen bis zu 64,5 Proc. Salzgehalt abgeleitet, und man kann demnach die Constante 25,63 mit genügender Sicherheit als die specifische Drehung der Substanz im wasserfreien amorphen Zustande betrachten. Bei Zugrundelegung der für das krystallisirte Salz ermittelten Dichte $d = 2{,}694$ resultirt hiernach als Rotationswinkel einer 1 mm dicken Platte: $\alpha_D = 0{,}2563 \times 2{,}694 = + 0{,}69^0$.

Was die Erscheinung betrifft, dass die Krystalle entgegengesetzt drehen, wie die Lösungen, so könnte diese von der Wirkung der Molecüle herrühren. Bekanntlich ist bei mehreren Körpern die Drehungsrichtung von der Concentration der Lösungen abhängig. So zeigen z. B. Aepfelsäure, Natriummalat und Baryummalat in verdünnten Lösungen Linksdrehung, welche bei zunehmender Concentration abnimmt, dann Null wird (bei Aepfelsäure in 34proc. Lösungen) und hierauf in wachsende Rechtsdrehung übergeht. Diese letztere würde schliesslich auch bleiben, wenn die Substanzen in die feste Form übergehen. Die nämliche Erscheinung tritt ferner bei der Rechtsweinsäure auf, deren specifische Drehung sich nach der von Th. Thomsen[1]) gegebenen Formel:

$$[\alpha]_D^{15^0} = - 1{,}265 + 0{,}1588\, q$$

ändert, zufolge deren der Inactivitätspunkt bei einer Lösung mit 8 Proc. Wasser eintreten und die wasserfreie Substanz Linksdrehung besitzen muss, wie es in der That Biot[2]) beobachtet hat. Die weinsauren Alkalien zeigen jedoch diesen Rotationswechsel nicht, und auch für das rechtsweinsaure Rubidium ergiebt sich aus der oben angeführten Rimbach'schen Formel, dass dasselbe auch bei der grössten Concentration, sowie selbst im wasserfreien Zustande niemals Linksdrehung annehmen kann.

Da hiernach die Activität der Molecüle keinen Wechsel der Rotationsrichtung bewirkt, so muss der Bau der Krystalle die Ursache sein, weshalb diese entgegengesetzt drehen, wie die Lösung. Somit kann man die Voraussetzung machen, dass beim rechtsweinsauren Rubidium der beobachtete Rotationswinkel $\alpha_D = - 10{,}24^0$ sich zusammensetzt aus der Moleculardrehung $\alpha_D = + 0{,}69^0$ und einer Krystalldrehung im Betrage von $\alpha_D = - 10{,}93^0$. Die krystallographische Drehung würde hiernach ungefähr 16 mal so stark sein als die moleculare.

Strychninsulfat, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 6$ aq. An den tetragonalen Krystallen wurde zuerst von Des Cloizeaux[3]) Drehungsvermögen, und zwar nach links, beobachtet. H. Traube[4]) fand $\alpha_D = - 13{,}25$ für 1 mm. Die Lösungen sind ebenfalls linksdrehend. Nach Wyrouboff[5]) gehört das Strychninsulfat nicht zu den wahren

[1]) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 32, 213. — [2]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 28, 351. — [3]) Des Cloizeaux, Pogg. Ann. 102, 477, 1857. — [4]) H. Traube in Landolt-Börnstein's Phys. chem. Tab. 2. Aufl., S. 460. — [5]) Wyrouboff, Bull. soc. Min. 7, 10, 1884.

circularpolarisirenden Krystallen; man erhält es in zwei Formen, von welchen eine quadratisch und optisch inactiv ist, während die andere aus über einander gelagerten klinorhombischen Platten besteht. Bei diesen letzteren Krystallen sind die austretenden Strahlen zum Theil elliptisch polarisirt.

Ferner würde in die Gruppe noch der Amylaminalaun gehören, wenn die Angabe von Le Bel [1]), dass derselbe im krystallisirten und gelösten Zustande dreht, richtig ist. Nach Wyrouboff [2]) sollen die Krystalle zwar anomal doppelbrechend, aber nicht circularpolarisirend sein.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass man bei allen optisch einaxigen und regulären Krystallen derjenigen Substanzen, welche mit molecularer Drehung begabt sind, Circularpolarisation erwarten müsste. Die Ursache, weshalb diese bis jetzt nur in wenigen Fällen beobachtet wurde, kann darin liegen, dass das Drehvermögen vieler Körper zu schwach ist, um sich an Krystallplatten wahrnehmen zu lassen, da diesen wegen der nöthigen Homogenität und Durchsichtigkeit oft nur eine geringe Dicke gegeben werden kann. So beobachtete H. Traube [3]) bei dem Coniinaluminiumalaun,

$$(C_8H_{17}N)_2 . H_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\,aq.,$$

und dem Coniineisenalaun,

$$(C_8H_{17}N)_2 . H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24\,aq.,$$

welche beide regulär tetartoëdrisch krystallisiren, kein Anzeichen von Circularpolarisation, selbst wenn durch Aufeinanderlegen der wasserhellen Octaëder Schichten von 1 bis 3 cm hergestellt wurden. In wässeriger Lösung trat dagegen Activität auf, wenn auch nur schwach; sie betrug bei dem Aluminiumsalz für $c = 46$ $[\alpha]_D = + 0{,}70^0$, bei dem Eisensalz für $c = 66{,}8$ $[\alpha]_D = + 0{,}53^0$.

8. Dritte Classe. **Körper, welche nur im amorphen, flüssigen oder gelösten Zustande optisch activ sind.**

Die Substanzen dieser Classe sind ausschliesslich Kohlenstoffverbindungen, von anorganischen Körpern ist kein einziger hierhin gehöriger bekannt.

Die folgenden Tabellen geben eine allgemeine Uebersicht der activen organischen Substanzen mit ihren optischen Modificationen. Von den letzteren sind die rechtsdrehenden mit +, die linksdrehenden mit —, die in die Antipoden spaltbaren Racemkörper mit *r*, und die nicht spaltbaren inactiven Formen mit *i* bezeichnet. Der Buchstabe *i* findet sich ferner bei einigen inactiven Körpern von unbekannter Constitution, welche wegen des Zusammenhanges mit anderen Substanzen aufgenommen wurden. — In den Zeichen *d* (+), *d* (—), *l* (+), *l* (—)

[1]) Le Bel, Ber. d. D. chem. Ges. 5, 391, 1872. — [2]) Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] 8, 340. 1886. — [3]) H. Traube, N. Jahrb. f. Min., Beil., 9, 625.

bedeuten *d* und *l* die Abstammung von einer rechts- oder linksdrehenden Muttersubstanz, + und — die beobachtete Drehrichtung.

Bei den in Lösung untersuchten Körpern ist das Lösungsmittel angegeben, da dasselbe bisweilen auf den Sinn der Drehung Einfluss hat, und zwar bezeichnet:

W . . .	Wasser,	*B* . . .	Benzol,
A . . .	Alkohol,	*Ch* . . .	Chloroform,
Ae . . .	Aether,	*E* . . .	Essigsäure,
Ac . . .	Aceton,	*Bo* . . .	Borax,

f bedeutet, dass der Körper an und für sich flüssig ist.

Soweit es der Raum zuliess, wurden die Constitutionsformeln der Verbindungen aufgenommen, und zwar in einer Schreibweise, welche die asymmetrischen Kohlenstoffatome hervortreten lässt, d. h. mit Einklammerung der vier an dieselben gebundenen Gruppen.

Die Angaben über die specifischen Drehungen der Substanzen folgen in dem Abschnitte: Rotationsconstanten.

1. Kohlenwasserstoffe.				
Methyläthylpropylmethan, $(C_3H_7)(C_2H_5)C(H)(CH_3)$. . .	*f*	+		
Diamyl, $(C_2H_5)(CH_3)(H)C(CH_2-CH_2)C(H)(CH_3)(C_2H_5)$.	*f*	+		
Phenylamyl, $(C_6H_5CH_2)(C_2H_5)C(CH_3)(H)$	*f*	+		
Isobutylamyl, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(C_4H_9)$	*f*	+		
Aethylamyl, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(C_2H_5)$	*f*	+		
2. Einwerthige Alkohole und Derivate.				
Methyläthylcarbinol, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(OH)$	*f*		—	
Derivate: Chlorid, Jodid	*f*	+		
Amylalkohole:				
Methyläthylcarbincarbinol, gewöhnl. activer Amylalkohol, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(CH_2OH)$	*f*	+	—	r
Derivate: a) aus *l*-Amylalkohol: Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Sulfhydrat, Rhodanat, Aether, Ester, Amylschwefelsäure, Diamylamin, Triamylamin und Salze des Amylamins		+		
Amylamin			—	
b) aus *d*-Amylalkohol: Jodid	*f*		—	
Methylpropylcarbinol, $(C_3H_7)(CH_3)C(H)(OH)$	*f*		—	r
Derivate: aus *l*-Alkohol: Chlorid, Jodid	*f*		+	
Acetin, Propin, Butyrin	*f*		—	
Hexylalkohole:				
Methyläthylpropylalkohol, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(CH_2CH_2OH)$	*f*	+		
Aethylpropylcarbinol, $(C_3H_7)(C_2H_5)C(H)(OH)$	*f*	+		r
Derivate: Chlorid	*f*	—		
Jodid	*f*	+		
Methylbutylcarbinol, $(C_4H_9)(CH_3)C(H)(OH)$	*f*		—	r
Methylamylcarbinol, $(C_5H_{11})(CH_3)C(H)(OH)$	*f*	+		r

3. Zweiwerthige Alkohole und Derivate.

Propylenglycol, $(CH_3)(H)C(OH)(CH_2OH)$	*f*	+	—	*r*	
Derivate: aus *l*-Propylenglycol: Propylenoxyd ...	*f*		+		
Diacetin, Mono- und Dichlorhydrin, Chlorbromhydrin .	*f*		+		
Chloracetin, Chlorbutyrin	*f*		—		
Diphenylglycol:				*r*	
Derivate: Diphenyläthylendiamin, $(C_6H_5)(NH_2)(H)C-C(H)(NH_2)(C_6H_5)$	*Ae*	+	—	*r*	

4. Dreiwerthige und vierwerthige Alkohole und Derivate.

Es sind keine optisch activen Verbindungen bekannt.

5. Fünfwerthige Alkohole.

Arabit, $C_5H_{12}O_5$	*W* + *Bo*		—		
Xylit, $C_5H_{12}O_5$	*W* (+ *Bo*)	+?			*i*
Adonit, $C_5H_{12}O_5$	*W* (+ *Bo*)				*i*
Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$	*W*	+			
Quercit, $C_6H_{12}O_5$ (ringförmig)	*W*	+			

6. Sechswerthige Alkohole.

d-Mannit, $C_6H_{14}O_6$	*W*		—	?	
	W + *Bo* und anderen Salzen	+			
	Alkalien		—		
l-Mannit, $C_6H_{14}O_6$	*W* + *Bo*		—		
Derivate: aus *d*-Mannit, Isomannit (*W*, *A*), β-Mannit (*W*), Hexacetat (*W*), Hexachlorid (*B*) . .		+			
Mannitdichlorhydrin (*W*)			—		
d-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$	*W*		—	od.	*i*
	W + *Bo*, Alkalien	+			
l-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$	*W* + *Bo*		—		
d-Idit, $C_6H_{14}O_6$	*W*	+			
l-Idit, $C_6H_{14}O_6$	*W*		—		
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$	*W*				*i*
Talit, $C_6H_{14}O_6$	*W*				*i*
Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$	*W*	+			
d-Inosit, $C_6H_{12}O_6$ (ringförmig)	*W*	+			
Hexacetat	*A*	+			
l-Inosit	*W*		—		
Hexacetat	*A*		—		
i-Inosit	*W*			*r*	
Bornesit, Methylinosit, $C_7H_{14}O_6$ (ringförmig)	*W*	+			
Pinit, $C_7H_{14}O_6$ (ringförmig)	*W*	+			
Quebrachit, $C_7H_{14}O_6$ (ringförmig)	*W*		—		

7. Siebenwerthige Alkohole.

Volemit, $C_7H_{16}O_7$	*W*	+			
α-Glucoheptit, $C_7H_{16}O_7$	*W*				*i*
α-Galaheptit, $C_7H_{16}O_7$	*W*	?	?		

d-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$	W				i
	W + Bo	+			
l-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$	W		?		
i-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$	W			r	

8. Achtwerthige Alkohole.

d-Mannooctit, $C_8H_{18}O_8$	W	?			
α-Glucooctit, $C_8H_{18}O_8$	W	+			

9. Neunwerthige Alkohole.

Gluconoit, $C_9H_{20}O_9$		?			

10. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff und Derivate.

Valeriansäure, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(COOH)$	f	+	—	r	
Derivate: aus d-Valeriansäure: Ester, Valeraldehyd, Valerylchlorid	f	+			
Capronsäure, $(C_2H_5)(CH_3)C(H)(CH_2.COOH)$	f	+			
Derivate: Hexylester	f	+			

11. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff und Derivate.

Aethyliden-Milchsäure, $(CH_3)(H)C(OH)(COOH)$	W	+	—	r	
Derivate: der d-(Fleisch-)Milchsäure: Salze, Ester, Anhydride (Alanin?)	W		—		
der l-Milchsäure: Salze, Ester, Anhydride	W	+			
α-Oxybuttersäure, $(C_2H_5)(H)C(OH)(COOH)$	W	+	—	r	
β-Oxybuttersäure, $(CH_3)(H)C(OH)(CH_2COOH)$	W		—	r	
Phenylglycolsäure, Mandelsäure, $(C_6H_5)(H)C(OH)(COOH)$	W	+	—	r	
Isopropylphenylglycolsäure, $(C_6H_5)(C_3H_7)C(OH)(COOH)$	W	+	—	r	
Tropasäure, $(C_6H_5)(H)C(CH_2OH)(COOH)$	W	+	—	r	
α-Amidopropionsäure, Alanin, $(CH_3)(H)C(NH_2)(COOH)$	W		?		
Phenyl-α-amidopropionsäure, $(CH_3)(H)C(NHC_6H_5)(COOH)$	W		—	r	
α-Amidocapronsäure, Leucin, $(C_4H_9)(H)C(NH_2)(COOH)$	W	+	—	r	
	Säure oder Alkali	—	+		
Derivate: Phtalylleucin, Leucinphtaloylsäure			—	r	
Cystin, $(CH_3)(SH)C(NH_2)(COOH)$	W, HCl		—		
Derivate: Phenylcystin, $(CH_3)(C_6H_5S)C(NH_2)(COOH)$	W, NaOH		—		
Bromphenylcystin	W, NaOH		—		
Phenylmercaptursäure, $(CH_3)(C_6H_5S)C—(NHCOCH_3)(COOH)$	A		—		
Bromphenylmercaptursäure	A		—		
Natriumsalz	W		+		
Oxyphenylalanin, Tyrosin, $(HO.C_6H_4.CH_2)(H)C(NH_2)—(COOH)$	W, NaOH, HCl	+	—	r	
Parasorbinsäure, Sorbinöl, $(C_2H_5)(H)C(O)(CH=CH-CO)$	f	+			
Ricinölsäure, $(C_6H_{13})(H)C(OH)(CH=C.C_8H_{16}.COOH)$	f, Ac	+			
Ricinelaïdinsäure (isomer mit Ricinölsäure)	Ac, A	+			
Ricinstearolsäure, $C_{17}H_{30}.OH.COOH$	Ac	+			

12. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff und Derivate.					
Brenzweinsäure, $(CH_3)(H)C(COOH)(CH_2.COOH)$	*W*	+	—	*r*	
Glycerinsäure, $(CH_2OH)(H)C(OH)(COOH)$	*W*	+	—	*r*	
Derivate: Salze und Ester der *d*-Säure	*W*		—		
Phenyl-*α*-brommilchsäure, $(C_6H_5)(H)(OH)C—C(Br)(H)(COOH)$	*W*	+	—	*r*	
Phenyloxyacrylsäure, $(C_6H_5)(H)(O)C—C(O)(H)(COOH)$, Salze	*W*	+	—		
Phenyldibrompropionsäure, Zimmtsäuredibromid, $(C_6H_5)(H)(Br)C—C(Br)(H)(COOH)$	*A*	+	—	*r*	
Phenyldibrombuttersäure, $(C_6H_5)(H)(Br)C—C(Br)(H)(CH_2COOH)$	*A*	+	—	*r*	
13. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff und Derivate.					
Trioxybuttersäure, $(CH_2OH)(H)(OH)C—C(H)(OH)(COOH)$	*W*	+			
Shikimisäure, $C_7H_{10}O_5$, $CHOH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CHOH}{CHOH—CH}>C—COOH$	*A*		—		
Derivate: Triacetyl-, Propionyl-, Butyrylester, Hydroshikiminsäure, Dibromshikiminsäure	*W*		—		
Bromshikiminsäurelacton	*W*		+		
Dioxyhydroshikiminsäure	*W*				*i*
Aepfelsäure, $(H)(OH)C(COOH)(CH_2COOH)$	*W*	+	—	*r*	
d-Aepfelsäure	*W* (je nach Concentration)	+	—		
	wasserfrei		—		
l-Aepfelsäure (gewöhnl. Aepfels.)	*W* (je nach Concentr.)	+	—		
	wasserfrei	+			
Derivate: der *l*-Aepfelsäure: Malate, Ester, Amid	*W*		—		
Acetyläpfelsäure	*W*, *Ac*		—		
Acetyläpfelsäureanhydrid	*f*, *Ch*		—		
Propionyl-, Butyryläpfelsäure u. Anhydride	*Ch*		—		
Methyläpfelsäure, $(CH_3)(COOH)(H)C—C(OH)(H)(COOH)$	*W*	+	—		
Chlorbernsteinsäure, $(Cl)(H)C(COOH)(CH_2COOH)$	*W*	+			
Methoxybernsteinsäure, $(CH_3O)(H)C(COOH)(CH_2COOH)$	*W*	+	—	*r*	
Aethoxybernsteinsäure	*W*	+	—	*r*	
Urimidobernsteinsäure, $(H)(NH.CO.NH)C(CO)(CH_2COOH)$	*W*	+	—		
Uramidosuccinamid, $(H)(CH_2.CO.NH_2)C(NH.CO.NH_2)(COOH)$	*W*	+	—		
Asparaginsäure, $(H)(NH_2)C(COOH)(CH_2.COOH)$	*W*	+	—	*r*	
Gewöhnl. Asparaginsäure. In alkal. Lösung —, in saurer +.					
β-Asparagin, $(H)(NH_2)C(COOH)(CH_2.CONH_2)$	*W*	+	—		
l-Asparagin. In alkalischer Lösung —, in saurer +.					
Oxyglutarsäure, $(H)(OH)C(COOH)(C_2H_4.COOH)$	*W*		—	*r*	
Glutaminsäure, $(H)(NH_2)C(COOH)(C_2H_4.COOH)$	*W*, Säuren	+	—	*r*	
d-Säure	*W* + Alkalien		—		
d-Amid	HCl	+			

Pyroglutaminsäure, (H)(NH)C(C_2H_4CO)(COOH) u. Amid	*W*	+	—	*r*	
α-Isotrioxystearinsäure, $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$			—		

14. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff und Derivate.

[Die Aldehyde der hierher gehörigen einbasischen Säuren sind besonders als Oxyaldehyde (Zucker) aufgeführt.]

Weinsäure, (COOH)(OH)(H)C—C(H)(OH)(COOH) ...	*W*	+	—	*r*	*i*
Derivate: der *d*-Weinsäure: Neutrale und saure Salze, Ester, methyl- und äthylweinsaure Salze, Tartramid	*W*	+			
Diacetylweinsäure-Anhydrid und Diäthyl-, Dipropyl- (*Ac*, *A*), Dibutylester, Dibenzoylweinsäure-Anhydrid (*Ac*)		+			
Diacetylweinsäure u. Salze, Diacetylweinsäure-Dimethyl, Dibenzoylweinsäure-Hydrat, Dimethyl-, Diäthyl- u. Dibutylester	*A*		—		
Derivate: der *l*-Weinsäure: Neutrale u. saure Salze, Amid	*W*		—		
Diacetylweinsäuredimethylester	*A*		+		
Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$; Lacton, $C_5H_8O_5$	*W*		—		
Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$; Lacton	*W*		—		
Cadmiumsalz	*W*		+		
Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$; Lacton	*W*		—		
Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$ Anfangs —, dann		+			
Strontiumsalz	*W*	+			
Lyxonsäure, $C_5H_{10}O_6$	*W*	+			
Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$; Lacton (Saccharin)	*W*	+			
Natrium- und Calciumsalz	*W*	—			
Isosaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$; Lacton (Isosaccharin, Maltosaccharin)	*W*	+			
Natriumsalz	*W*	—			
Anilid	*A*			*r*	
Metasaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$; Lacton (Metasaccharin) . .	*W*		—		
Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$ (ringförmig)	*W*		—	*r*	
Chitarsäure, $C_6H_{10}O_6$	?	+			

15. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff und Derivate.

[Aldehyde siehe unter Oxyaldehyde (Zucker).]

Trioxyglutarsäure (aus Arabinose), COOH.(CH.OH)$_3$.COOH	*W*		—		
Derivate: Kalisalz	*W*		+		
Saccharonsäure, (COOH)(OH)(H)C—C(H)(OH)—C(CH_3)(OH)(COOH); Lacton	*W*		—		
d-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$; Calciumsalz, Lacton	*W*	+			
l-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$; Calciumsalz	*W*		—		
i-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$	*W*			*r*	

Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$	*W*	+			
Derivate: Thymol- und Dichlorthymolglucuronsäure .	?	—			
d-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Lacton	*W*	+			
l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Lacton	*W*		—		
Phenylhydrazid	*W*		+		
i-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$	*W*			*r*	
d-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Lacton	*W*	+			
l-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Lacton	*W*		—		
i-Mannonsäure .	*W*			*r*	
d-Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Cadmiumsalz + Bromcadmium .	*W*	+			
l-Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Cadmiumsalz + Bromcadmium . .	*W*		—		
d-Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Lacton	*W*		—		
Derivate: Calciumsalz	*W*		+		
l-Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$; Lacton	*W*	+			
i-Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$	*W*			*r*	
Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$	*W*	+			
α-Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$; Lacton	*W*	+			
β-Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$; Lacton	*W*	+			
Chitaminsäure, $C_6H_{11}(NH_2)O_6$	?	+			
Oxygluconsäure, $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$	*W*		—		

16. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff und Derivate.

Zweibasische Säuren (Tetroxyadipinsäuren).

d-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$; Lacton, Ammonium-, Kaliumsalz	*W*	+			
l-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$; Kaliumsalz	*W*		—		
i-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*			*r*	
Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$; Diäthylester, Diamid	*W*	+			
d-Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$; Lacton, $C_6H_6O_6$	*W*	+			
l-Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$; Lacton	*W*		—		
i-Mannozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*			*r*	
d-Idozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*	+			
l-Idozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*		—		
Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*				*i*
Alloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*				*i*
d-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*	+			
l-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$	*W*		—		

Einbasische Säuren (Heptonsäuren).

α-Glucoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$; Lacton	*W*		—		
β-Glucoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$; Lacton	*W*		—		
d-Galactosecarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$; Bariumsalz	*W*	+			
d-Fructosecarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$; Lacton	*W*	+			
d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$ und Lacton	*W*		—		
l-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$; Lacton	*W*	+			
i-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$	*W*			*r*	
Rhamnoheptonsäure, $C_8H_{16}O_8$; Lacton	*W*	+			

17. Säuren mit mehr als acht Atomen Sauerstoff und Derivate.

Zweibasische Säuren.

β-Glucopentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$; Lactonsäure	W	+			
α-Glucopentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$	W				i

Einbasische Säuren.

α-Glucooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$; Lacton	W	+			
β-Glucooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$; Lacton	W	+			
Rhamnooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$; Lacton	W		—		
d-Mannooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$; Lacton	W		—		
α-Glucononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$; Gemisch mit Lacton	W	+			
d-Mannononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$; Lacton	W		—		

18. Oxyaldehyde, Aldosen, Aldehydzucker.

a) Pentosen:

l-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$	W	+			
Derivate: Oson, Tetracetat (*A*), Diaceton, Benzylarabinosid (*W*)		+			
β-Arabinochloral, $C_7H_6Cl_3O_5$	W		—		
Phenylosazon (*A*)	Anfangs	+	schliesslich		i
d-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$	W		—		
i-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$				r	
Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$	W	+			
	A		—		
Derivate: Phenylhydrazon, Oxim	W	+			
Aethyl-, Methylrhamnosid	A		—		
Fucose, $C_6H_{12}O_5$	W		—		
Xylose, $C_5H_{10}O_5$	W	+			
Derivate: α-Methylxylosid	W	+			
β-Methylxylosid, Xylochloral, Osazon	A	—			
Lyxose, $C_5H_{10}O_5$	W		—		

b) Hexosen:

d-Glucose, $C_6H_{12}O_6$	A, W	+			
Derivate: α-Methyl- (*W*), α-Aethylglucosid (*W*), Chloralose [$C_8H_{11}Cl_3O_6$] (*A*, Alkal.), Acetochlorhydrose [$C_6H_7OCl(C_2H_3O_2)_4$], Octacetat (*B*), Pentacetat (*Ch*), Glucoseammoniak (*W*)		+			
Mercaptal (*W*), Diaceton, Phenylhydrazon (*W*), Osazon (*E*), Oson (*W*), Oxim (*W*), salzsaures Dextroseamidoguanidin (*W*), Anilid (*A*), Toluidid (*A*), Anhydroglucose-lävoglucosan		—			
l-Glucose, $C_6H_{12}O_6$	W		—		
Derivate: α-Methylglucosid	W		—		
Osazon	E		+		

i-Glucose, $C_6H_{12}O_6$	*W*			*r*
Glucosamin, $C_6H_{11}O_5NH_2$ Salze,	*W*	+		
Isoglucosamin, $C_6H_{11}O_5NH_2$ Salze,	*W*		—	
d-Gulose, $C_6H_{12}O_6$	*W*		?	
l-Gulose, $C_6H_{12}O_6$ Syrup	*W*	+		
i-Gulose, $C_6H_{12}O_6$	*W*			*r*
d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$	*W*	+		
Derivate: Oxim	*W*	+		
Phenylhydrazon (*W* + HCl), Osazon (*E*)		—		
l-Mannose, $C_6H_{12}O_6$ Syrup	*W*		—	
Derivate: Phenylhydrazon (*W* + HCl), Osazon (*E*)		+		
i-Mannose, $C_6H_{12}O_6$	*W*			*r*
d-Galactose, $C_6H_{12}O_6$	*W*	+		
Derivate: Oxim (*W*), *α*-Methylgalactosid (*W*), *β*-Methylgalactosid (*W* + Borax), Aethylgalactosid (*W*), Pentacetat (*Ch*)		+		
Toluidid (*A*), Phenylhydrazon, Anilid (*A*), Mercaptal (*W*)		—		
Osazon		*i*		
l-Galactose, $C_6H_{12}O_6$	*W*		—	
Derivate: Phenylhydrazon	*W*		+	
Osazon	?		*i*	
i-Galactose, $C_6H_{12}O_6$	*W*			*r*
Talose, $C_6H_{12}O_6$	*W*	+		*r*
Sorbose, $C_6H_{12}O_6$	*W*		—	
Derivate: Methylsorbosid	*W*		—	
Idose, $C_6H_{12}O_6$	*W*	+?	—?	*r*
Rhamnohexose, $C_7H_{14}O_6$	*W*		—	
c) Heptosen:				
α-Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$	*W*		—	
Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$	*W*	+	—	*r*
Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$	*W*	+		
d) Octosen:				
α-Glucooctose, $C_8H_{16}O_8$	*W*	+	—	
d-Mannooctose, $C_8H_{16}O_8$ Syrup	*W*	+		
e) Nonosen:				
Gluconononose, $C_9H_{18}O_9$ Syrup	*W*	+		
Mannononose, $C_9H_{18}O_9$	*W*		—	

19. Oxyketone, Ketosen, Ketonzucker.

d-Fructose, Lävulose, $C_6H_{12}O_6$	*W*		—	
Derivate: Oxim, Anilid (*A*), Osazon (*E*)			—	
Pentacetat	*Ch*	+		
l-Fructose, $C_6H_{12}O_6$	*W*	+		
Derivate: Osazon	*E*	+		

i-Fructose, *α*-Acrose, $C_6H_{12}O_6$				*r*
Invertzucker = *d*-Glucose (Dextrose) + *d*-Fructose (Lävulose) .	*W*		—	

20. Disaccharide, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker	*W*	+
Milchzucker (+ H_2O) . (*M*)	*W*	+
Maltose (+ H_2O) . . . (*M*)	*W*	+
Isomaltose	*W*	+
Trehalose (Mycose) (+ $2H_2O$)	*W*	+
Melebiose	*W*	+
Turanose	*W*	+
Lupeose	*W*	+
Cyclamose	*W*	—
Agavose	*W*	*i*

21. Trisaccharide, $C_{18}H_{32}O_6$.

Meletriose, Raffinose (+ $5H_2O$)	*W*	+, *i*
Melezitose (+ $2H_2O$) . . .	*W*	+

22. Polysaccharide.

Gentianose, $C_{36}H_{62}O_{31}$? . . .	*W*	+
Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31}$?	*W*	+
Stachyose ?	*W*	+

23. Kohlenhydrate, $(C_6H_{10}O_5)n$.

Amorphe lösliche Stärke . .	*W*	+
Krystallisirte lösliche Stärke, Amylodextrin	*W*	+
Achrodextrin	*W*	+
Maltodextrin	*W*	+
Holzdextrin	*W*	+
Gährungsgummi, Dextran .	*W*	+
γ-Galactan	*W*	+
α-Galactin	*W*	+
Glykogen	*W*	+
Zuckergährungsschleim . . .	*W*	+
Cellulosin	*W*	+
Cellulose (CuO-Ammoniak, HCl)		—
α- und *β*-Amylan	*W*	—
Gelose	*W* + Säuren	—
Graminin	*W*	—
Inulin	*W*	—
Irisin (Phleïn)	*W*	—
Lävosin	*W*	—
Lävulan	*W*	—
Sinistrin	*W*	—
Triticin	*W*	—
Lävulin (Synanthrose) . . .	*W*	*i*

24. Gummiarten.

Arabin, Arabinsäure . . .	*W*	+	—
Holzgummi, Xylan	*W*		—
Pflanzenschleim	*W*	+	
Weingummi	*W*	+	

25. Pectinkörper.	*W*	+	—	*i*

26. Alkohole und Säuren unbekannter Constitution.

Quebrachol, $C_{20}H_{34}O$	*Ch*	—
Cupreol, „ „ „	*A*	—
Cinchol, „ „ „	*Ch*	—
Cholestol, $C_{22}H_{38}O$	*A*	—
Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$.	*A*	—
Phytocholesterin, „ „ „ .	*A*	—
Isocholesterin, „ „ „ .	*Ae*	+
Paracholesterin, $C_{26}H_{44}O$. .	*Ch*	—
Caulosterin, „ „ „ . .	*Ch*	—
Chinovasäure, $C_{32}H_{48}O_6$, K-salz	*W*	+
Chinaethonsäure, $C_{14}H_{18}O_9$.	*W*	—
Atractylsäure, $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$ K-salz	*W*	—

27. Terpene, $C_{10}H_{16}$.					
1. Pinen (Australen +, Terebenthen —) . . .	*f*	+	—		*i*
Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}$. HCl	*A*	*d* (+)	*l* (—)		
Bromhydrat, „ „ HBr	*A*		*l* (—)		*i*
d-Dibromid, „ „ Br_2	*f*	*d* (+)			
d-Nitrosochlorid, „ „ NOCl	*Ch*				*i*
l-Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$	*f*		*l* (—)		
2. Camphen	*A*	+	—		*i*
l-Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}$. HCl	*A*		*l* (+)		
α- u. *β*-Camphenphosphonsäuren, $C_{10}H_{15}.PO_3H_2$	*A*		*l* (—)		*i*
3. Fenchen	*f*				*i*
4. Limonen	*f*	+	—	*r* [1]	
Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}$. HCl	*f*	*d* (+)	*l* (—)		
Tetrabromid, „ „ Br_4	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
α-Nitrosochlorid, „ „ NOCl	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
β- „ „ „ „ „	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
α-Benzoylnitrosochlorid, „ „ NOCl . C_7H_5O	Essigäther	*d* (+)	*l* (—)		
d-*β*-Benzoylnitrosochlorid, $C_{10}H_{16}.NOCl.C_7H_5O$	„	*d* (+)			
α-Nitrolpiperidin, „ „ $NO.NC_5H_{10}$.	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
β- „ „ „ „ „ .	*Ch*	*l* (+)	*d* (—)		
α-Nitrolanilid, „ „ $NO.NH.C_6H_5$	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
β- „ „ „ „ „ .	*Ch*	*l* (+)	*d* (—)		
Nitroso-*α*-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}.NO.N(NO)C_6H_5$	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
„ -*β*- „ „ „ „ „ „	*Ch*	*l* (+)			
α-Nitrolbenzylamin, „ „ „ $NH.C_7H_7$.	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
„ „ Chlorhydrat u. Nitrat		*d* (—)	*l* (+)		
d-Limonen-*α*-Nitrolbenzylamin-*d*-tartrat	*W* + *A*		—		
l- „ „ „ „ „ -*l*- „	*W* + *A*	+			
d- „ „ „ „ „ -*l*- „	*W* + *A*		—		
l- „ „ „ „ „ -*d*- „	*W* + *A*	+			
Carvoxim, $C_{10}H_{14}.NOH$, aus *α*- u. *β*-Nitrosochlorid	*A*	*l* (+)	*d* (—)		
Benzoylcarvoxim, $C_{10}H_{14}NO.CO.C_6H_5$. . .	*Ch*	*l* (+)	*d* (—)		
5. Sylvestren	*f*	+			
Dichlor- u. Bromhydrat, Tetrabromid, Nitrolbenzylamin	*Ch*	+			
6. Phellandren	*f*	*d* (+)	*l* (—)		
Nitrit, $C_{10}H_{16}.N_2O_3$	*Ch*	*l* (+)	*d* (—)		*i* (*r*)
7. Isoterpen	*f*	+	—		
8. Terpinen	*f*				*i*
9. Terpinolen und Tetrabromid	*f*				*i*
Cadinen, $C_{15}H_{24}$ (und Cl-, Br-, J-Hydrat) . . .	*Ch*		—		
Patchoulin, $C_{15}H_{24}$	*B*		—		

[1]) Dipenten.

α- und β-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$	*B*	+			
Tetraterebenten, $C_{40}H_{64}$	*f*		—		
Menthen, $C_{10}H_{18}$	*f*	+	—		
Menthonaphten, $C_{10}H_{20}$	*f*				*i*

28. Campher und Derivate.

Menthol, $C_{10}H_{19}.OH$	*A*	+	—		
Menthylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$ (Cl-, Br-, J-Hydrat *W*)	*f*	*d*(+)	*l*(—)		
Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl-Menthylamin	*Ch*	*d*(+)	*l*(—)		
l-Menthylester der Benzoësäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure	*B*		*l*(—)		
l-Menthylcarbonat, $(C_{10}H_{19})_2.CO_3$ (*B*); Menthylurethan, $C_{10}H_{19}O.CO.NH_2$	*Ch*		*l*(—)		
Menthon, $C_{10}H_{18}O$	*f*	*d*(+)	*l*(—)		
Menthonoxim, $C_{10}H_{18}.NOH$ u. Chlorhydrat	*A*	*d*(+)	*l*(—)		
Iso-*l*-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}.NOH$ u. Menthonitril, $C_9H_{17}CN$ (*f*)	*A*		*l*(—)		
Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$ und Hydrat (+ H_2O)	*f*				*i*
Terpineol, $C_{10}H_{17}(OH)$	*f*	+	—		*i*
Cineol (Eucalyptol, Cajeputol), $C_{10}H_{18}O$	*f*				*i*
α-Borneol (α-Camphol), $C_{10}H_{17}.OH$, Borneocampher +, Baldriancampher —	*A*	+	—	*r*	
Aethylborneol, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$	*f*	*d*(+)			
Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Bornylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$	*A*		*d*(—)		
Bornylacetat, -benzoat, neutrales und saures Succinat, neutrales und saures Phtalat, -carbonat (*A*), Bornylphenylurethan (Toluol)		*d*(+)	*l*(—)	*r*	
Chloralbornylat, $(C_{10}H_{17}O)(H)C(OH)(CCl_3)$, Bromalbornylat	*B*	*d*(+)	*l*(—)	*r*	
β-Borneol (β-Camphol), Isocamphol. Aus *d*- u. *l*-Campher	*A*	*d*(—)	*l*(—)		
Pinol, Sobreron, $C_{10}H_{16}O$	*f*				*i*
Pinolhydrat, Sobrerol, $C_{10}H_{16}O.H.OH$	*A*	*d*(+)	*l*(—)	*r*	
Campher, $C_{10}H_{16}O$, Laurineencampher +, Matricariacampher —	*A*	*d*(+)	*l*(—)	*r*	
Derivate aus *d*- und *l*-Campher:					
Campheroxim, $C_{10}H_{16}.NOH$	*A*	*l*(+)	*d*(—)		
Campheroximchlorhydrat, $C_{10}H_{16}.NOH.HCl$	*A*	*l*(+)	*d*(—)		
α-Camphersulfosäurechlorid, $C_{10}H_{15}O.SO_2Cl$	*Ch*	*d*(+)	*l*(—)		
Benzalcampher, $C_{10}H_{14}O.C_7H_6$ und Benzylcampher, $C_{10}H_{15}O.C_7H_7$	*A*	*d*(+)	*l*(—)	*r*	

Derivate aus *d*-Campher:					
α-Nitrocampher, $C_{10}H_{15}.NO_2$	*B*, *A*	—			
Salze	*W*, *A*	+			
β-Nitrocampher, $C_{10}H_{15}.NO_2$ [1]) in Benzol, [2]) in Alkohol		—[1]) +[2])			
α-Chlornitrocampher, $C_{10}H_{14}ClO.NO_2$	*A*	—			
β- „ „ „ „ „	*A*	+			
Bromnitrocampher, $C_{10}H_{14}BrO.NO_2$	*A*	—			
α-Nitrosocampher, $C_{10}H_{15}O.NO$	*B*	+			
α- u. β-Mono- und -dichlorcampher, Trichlorcampher	*Ch*	+			
α- u. β-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$	*A*	+		*r*	
α- u. β-Chlorbromcampher, $C_{10}H_{14}BrClO$, Jodcampher, $C_{10}H_{15}JO$	*Ch*	+			
Camphersulfosäure, $C_{10}H_{15}O.SO_3H$	*W*				*i*
Camphersulfosäureamid, $C_{10}H_{15}O.SO_2NH_2$	*Ch*	+			
α-Chlorcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}ClO.SO_3H$, Salze	*W*	+			
α-Chlorcamphersulfosäurechlorid, $C_{10}H_{14}ClO.SO_2Cl$ und Amid	*Ch*, *A*	+			
α- u. β-Bromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$ und Salze	*A*	+			
α-Bromcamphersulfosäurechlorid und Amid	*Ch*, *A*	+			
Cyancampher, $C_{10}H_{15}O.CN$, Cyanmethyl(äthyl, propyl, benzyl)campher	*B*	+			
Methylcampher, $C_{10}H_{15}O.CH_3$, Aethylcampher	*A*	+			
Verbindungen von Campher mit Chloral, Chloralhydrat und Chloralalkoholat	*A*	+			
Verbindungen von Campher mit Phenol, Resorcin, α- u. β-Naphtol, Salicylsäure	*A*	+			
Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, Cyancampholsäure	*A*	+			
Oxycamphocarbaminsäure, $C_{10}H_{16}O.NH_2.COOH$	*A*	+			
Methylhydroxycamphocarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_2.CH_3.COOH$	*A*	+			
Cyancampholsäure, Oxycamphocarbaminsäure	*A*	+			
Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ { *d* aus Laurineencampher *l*; *l* „ Matricariacampher }	*A*	*d*(+)	*l*(—)	*r*	*i*?
Derivate der *d*-Camphersäure:					
Camphersaure Salze (*W*), Camphersäureester (*f*)		+			
Camphersäurechlorid, $C_{10}H_{14}Cl_2O_2$ (*f*), Diamid (*Ch*), Imid (*Ch*)		—			
Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$	*B*, *Ch*				*i*
Isocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$	*A*	*l*(+)	*d*(—)		
„ „ Ester der *l*-Säure	*f*		—		

Isocamphersäure, Anhydrid	*B*				*i*
Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}O.COOH = C_{11}H_{16}O_3$	*A*	*d* (+)	*l* (—)		
Camphocarbonsäureester und Methylcamphocarbonsäureester	*f*	*d* (+)			
Oxycamphocarbonsäure, $C_{11}H_{18}O_4$, und Ester	*A*	*d* (+)			
Cyancampholsäure, $C_{10}H_{17}O_2.CN$, und Oxycamphocarbaminsäure	*A*	*d* (+)			
Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$	*W*	*d* (+)	*l* (—)	*r*	
Fenchon, $C_{10}H_{16}O$	*A*	+	—	*r*	
Fenchylalkohol (Fenchol), $C_{10}H_{17}.OH$	*A*	*d* (—)	*l* (+)		
Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}.NOH$	*A*	*d* (+)	*l* (—)		
Derivate des Fenchonoxims:					
Fenchonitril, $C_{10}H_{15}N$	*A*	*d* (+)			
Fenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$	*A*	*d* (—)	*l* (+)		
Benzylidenfenchylamin	*A*	*d* (—)	*l* (+)		
Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyrylfenchylamin	*Ch*	*d* (—)			
o- u. p-Oxy- u. Methoxybenzylidenfenchylamin	*Ch*	*d* (+)			
Pulegon, $C_{10}H_{16}O$	*f*	+			
Pulegonbromhydrat, $C_{10}H_{16}O.HBr$	*A*	*d* (—)			
Pulegonoxim, $C_{10}H_{19}NO_2$, und Chlorhydrat	*A*	*d* (—)			
Thujon, Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$	*f*	+			
Carvol, $C_{10}H_{14}O$	*f*	+	—		*i*[1]
Schwefelwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O.H_2S$	*Ch*	*d* (+)	*l* (—)		
Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$	*f*	*d* (+)	*l* (—)	*r*	
Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$ *f*, und Dihydrocarvoxim, $C_{10}H_{16}.NOH$	(?)	*l* (+)	*d* (—)	*r*	
Eucarvol, $C_{10}H_{14}O$	*f*				*i*

Aliphatische Campher und Terpene.

Licareol (Linalool, Aurantiol, Lavendol, Nerolol), $C_{10}H_{18}O$ [$(CH_2{=}C.CH_3-CH_2-CH{=}CH)(H)C(CH_3)(CH_2.CH_2OH)$]	*f*		—		
Coriandrol (*d*-Licareol), $C_{10}H_{18}O$	*f*	+			
Rhodinol (Citronellol), $C_{10}H_{18}O$	*f*	+[2]	—[3]		*i*[4]
Citral, $C_{10}H_{16}O$	*f*				*i*
Ionon, $C_{13}H_{20}O$	*f*				*i*
Iron, $C_{13}H_{20}O$	*f*	+			
Citronellal, $C_{10}H_{18}O$	*f*	+			

[1]) Carvacrol. — [2]) aus Licareolacetat, Melissen- oder Citronellaöl. — [3]) aus Rosenöl. — [4]) Geraniol.

29. Aetherische Oele.

+		−		+ und −	
Angelica	Oel	Asa-foetida	Oel	Andropogon	Oel
Basilicum	„	Copaïva	„	Cajeput	„
Bergamott	„	Cubeben	„	Cedernholz	„
Betel	„	Daucus	„	Eucalyptus	„
Calmus	„	Edeltannen	„	Fichtennadel	„
Cardamomen	„	Elemi	„	Sandelholz	„
Cascarill	„	Geranium	„	Terpentin	„
Chamillen	„	Gurjunbalsam	„		
Chekenblätter	„	Hanf	„		
Citronen	„	Hemlocktannen	„		
Coriander	„	Ingwer	„		
Costus	„	Krauseminz	„		
Dill	„	Latschenkiefer	„		
Fenchel	„	Lavendel	„		
Kiefernnadel	„	Petersilien	„		
Kümmel	„	Pfefferminz	„		
Limette	„	Rauten	„		
Macis	„	Rosen	„		
Majoran	„	Storax	„		
Mandarinen	„	Tanacet	„		
Mastix	„	Thuja	„		
Muscat	„	Thymian	„		
Myrthen	„	Wachholder	„		
Orangenblüthen	„	Weihrauch	„		
Para-Cotorinden	„	Wurmsamen	„		
Poley	„	Ylang-Ylang	„		
Pomeranzen	„	Zwiebel	„		
Sadebaum	„				
Sassafras	„				
Sellerie	„				
Spik	„				
Sternanis	„				

30. Harzsäuren.

Dextropimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$	*A*	+	Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$	*A*	—
Podocarpinsäure, $C_{17}H_{22}O_3$	*A*	+	Guajakharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$	*A*	—
α- u. β-Amyrin, $C_{30}H_{50}O$	*A*	+	Elemisäure, $C_{35}H_{56}O_4$	*A*	—
			Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$	*A*	—

31. Aromatische Amine.

Diphenyläthylendiamin, $(NH_2)(C_6H_5)(H)C—C(H)(C_6H_5)(NH_2)$	*Ae*	+	—	*r*
α-Tetrahydronaphtylamin, Chlorhydrat	*W*	+	—	*r*
1-5-Tetrahydronaphtylendiamin, Chlorhydrat	*W*	+	—	*r*

32. Alkaloïde.

a) Alkaloïde, von welchen mehrere optische Modificationen bekannt sind, und nahestehende Körper.

α-Methylpiperidin (α-Pipecolin), $C_5H_{10}NCH_3$	*f*	+	—	*r*	
β- „ (β- „), „ „	*f*	+	—	*r*	
α-Tetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{13}N$		+	—	*r*	
α-Aethylpiperidin, $C_5H_{10}NC_2H_5$	*f*	+	—	*r*	
α-Propylpiperidin, α-Coniin, $C_5H_{10}NC_3H_7$	*f*	+[1]	—	*r*	
Isoconiin aus + Coniin (?)	*f*	+			
Conhydrin (Conydrin) u. Pseudoconhydrin, $C_8H_{17}N$	*f*	+			
Coniceïne, $C_8H_{15}N$ (α-, β- u. γ-Form inactiv) δ-Form	*f*		—		
„ „ ε-Form	*f*	+			
Paraconiin, $C_8H_{15}N$ (Isopropylpiperidin)	*f*				*i*
α-Isobutylpiperidin, $C_5H_{10}NC_4H_9$	*f*				*i*
Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$ Chlorhydrat,	*W*	+	—		
Ester des Ecgonins	*A* + *W*	*d*(+)	*l*(—)		
Cinnamyl-Ecgoninmethylester, $C_9H_7(C_9H_{13}O)(CH_3)NO_3$ Chlorhydrat,	*W*	*d*(+)	*l*(—		
Benzoyl-Ecgoninmethylester, Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$.	*Ch*	*d*(+)	*l*(—)		
Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$, aus + u. — Ecgonin	*W*	*d*(—)	*l*(—)		
Ecgoninsäure, $C_7H_{11}NO_3$, „ „ „ „ „	*W*	*d*(—)	*l*(—)		
Tropinsäure, $C_8H_{13}NO_4$, „ „ „ „ „	*W*	*d*(+)	*l*(+)		*i*
Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$	*A*	+	—		*i*
Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$	*A*		—		
Pseudohyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$	*A*		—		
Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$	*A*		—		
Tropin, $C_8H_{15}NO_3$	*A*				*i*

b) Alkaloïde, von welchen nur eine optische Modification bekannt ist.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$	*f*		—		
Salze .	*W*		+		

Feste Alkaloïde.

Die Drehungsrichtungen sind für die freien Basen (gelöst in Alkohol oder Chloroform) und für die Salze (gelöst in Wasser) angegeben, indem bisweilen Verschiedenheiten stattfinden. Diejenigen Alkaloïde, deren Inactivität festgestellt ist, sind ebenfalls aufgenommen.

Alkaloïde der Chinarinden.

	Base	Salze		Base	Salze
Paricin, $C_{16}H_{18}N_2O$	*i*		Cinchotenicin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$.	+	+
Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$. .	+	+	Cinchotenidin, „ „ .	—	—

[1]) natürl. Coniin.

	Base	Salze		Base	Salze
Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$	+	+	Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4$	—	
β- u. δ-Cinchonin, „	+		Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$	+	+
Benzoylcinchonin, „	—		Cinchotin, „	+	
α-Isocinchonin, Cinchonilin, „	+	+	Hydrocinchonidin, „	—	—
β-Isocinchonin, Cinchonigin, „	+	+	Chinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$	+	+
Apocinchonin, „	+	+	Conchinamin, „	+	+
Diapocinchonin, „	+	+	Chinamicin, „	+	+
Isoapocinchonin, „	+		Chinamidin, „	+	*i*
Apoisocinchonin, „	+		Geissospermin, „	—	—
Homocinchonin, „	+	+	Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$	+	+
Pseudocinchonin, „	+	+	Chinicin, „	+	+
Cinchonifin, „	+		Chinin, „	—	—
Cinchonicin, „	+	+	Acetyl- u. Propionylchinin	—	
Dicinchonin, „	+	+	Nitrocampherchinin	+	
Cinchonidin, „	—	—	Hydroconchinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$	+	
β- u. γ-Cinchonidin, „	—	—	Hydrochinicin, „		—
Apocinchonidin, „	—	—	Hydrochinin, „	—	—
Homocinchonidin, „	—	—	Chairamin, $C_{22}H_{26}N_2O_4$	+	
Apochinamin, „	*i*	—	Conchairamin, „	+	
Cincholeuponsäure, $C_8H_{13}NO_4$	+	+	Chairamidin, „	+	
α- u. β-Oxycinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$	+	+	Conchairamidin, „	—	
Apoconchinin, „	+	+	Concusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$	+	+
Apochinin, „	—	—	Cusconin, „	—	—
Cupreïn, „	—	—	Aricin, „	—	*i*

Alkaloïde des Opiums.

	Base	Salze		Base	Salze
Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$	—	—	Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$. . .	+	+
Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$	—	—	Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$. . .	*i*(-?)	*i*
Methocodeïn, $C_{19}H_{23}NO_3$.	—		Cryptopin, $C_{21}H_{23}NO_5$. . .	*i*	*i*
Pseudomorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6$.	—	—	Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. . .	*i*	*i*
Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$	—	—	Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$	*i*	*i*
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$	—	+	Pseudonarceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$.		*i*

Alkaloïde der Strychnosarten.

	Base	Salze		Base	Salze
Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. . .	—	—	Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$	—	—
Chlorstrychnin, $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$	—	—			

Uebrige Alkaloïde.

	Base	Salze		Base	Salze
Aconin, $C_{26}H_{41}NO_{11}$	+	—	Bulbocapnin, $C_{34}H_{36}N_2O_7$ (?) .	+	
Aconitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$	+	—	Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$. . .	+	
Isoaconitin, Napellin, „ „	+	—	Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3$. .	+	+
Lycaconitin, $C_{27}H_{34}N_2O_6$. .	+		Pelletierin, $C_8H_{13}NO$	+	
Arginin, $C_6H_{14}N_4O_2$		+	Pilocarpin, $C_{23}H_{34}N_4O_4$. . .	+	

	Base	Salze		Base	Salze
Quebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$. .	+		Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$	—	
Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$	—	—	Aribin, $C_{23}H_{20}N_4$	*i*	
Pseudohyoscyamin, „ „	—	—	Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$	*i*	
Aspidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$.	—	—	Chelerythrin, $C_{17}H_{15}NO_4$. .	*i*	
Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$	—		Cevadin, $C_{32}H_{49}NO_9$	*i*	
Colchicin, $C_{22}H_{25}NO_6$	—		Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$. . .	*i*	
Echitamin (Ditaïn), $C_{22}H_{28}N_2O_4$	—		Delphinoidin, $C_{42}H_{68}N_2O_7$. .	*i*	
Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$	—	—	Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2$. .	*i*	
Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$. . .	—	+	Methylhydrastin, $C_{22}H_{23}NO_6$		*i*
Imperialin, $C_{35}H_{60}NO_4$ (?) . .	—		Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$	*i*	
Hydronicotin, $C_{10}H_{16}N_2$. . .	—		Staphisagrin, $C_{22}H_{33}NO_5$. .	*i*	
Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O$	—		Cytisin (Sophorin), $C_{11}H_{14}N_2O$	—	—

33. Glucoside.

Apiin, $C_{27}H_{32}O_{16}$	*A*	+	Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$	*A*	—
α- u. β-Chinovin, $C_{30}H_{48}O_8$ (?)	*A*	+	Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (?) . .	*W*	—
Coriamyrtin, $C_{30}H_{36}O_{10}$. . .	*A*	+	Naringin (Aurantiin), $C_{21}H_{26}O_{11}$	*A*	—
Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$. . .	*W*	—	Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$	*A*	—
Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$	*W*	—	Populin, $C_{20}H_{22}O_8$	*W*	—
Glycovanillin, $C_{14}H_{18}O_8$. . .	*W*	—	Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$	*W*	—
Convallamarin, $C_{23}H_{44}O_{12}$. .	*A*	—	Tetrabutyrylsaponin, $C_{19}H_{26}O_{10}(C_4H_7O)_4$.	*W*	—
Glycosid aus Epheublättern, $C_{32}H_{54}O_{11}$	*A*	—	Thevetin, $C_{54}H_{84}O_{24}$.	Essigsäure	—

Die synthetischen Glucoside und analogen Verbindungen mit anderen Zuckerarten siehe bei letzteren.

34. Bitterstoffe (Santoningruppe), indifferente Stoffe, Farbstoffe.

Santoningruppe.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$. . .	*Ch, A*	—	Santonsäure (und Ester), $C_{15}H_{20}O_4$	*Ch*	—
α- u. β-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$	*A*	+	Santonsäurechlorid, $C_{15}H_{19}O_3.Cl$	*Ch*	+
Santonid, $C_{15}H_{18}O_3$. .	*A, Ch*	+	Santonsäurebromid, $C_{15}H_{19}O_3.Br$	*Ch*	—
Parasantonid, $C_{15}H_{18}O_3$. .	*Ch*	+	Santonsäurejodid, $C_{15}H_{19}O_3.J$	*Ch*	—
Metasantonid, „ „ . .	*Ch*	—	Parasantonsäure (und Ester), $C_{15}H_{20}O_4$	*Ch*	—
Santonige Säure (und Ester), $C_{15}H_{20}O_3$	*A*	+	Metasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$.	*Ch*	—
Isosantonige Säure (u. Ester), $C_{15}H_{20}O_3$	*A*	*i*	Dehydrophotosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$	*A*	+
Disantonige Säure, $(C_{15}H_{19}O_3)_2$	*A*	+ — *r*	Photosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$	*A, Ch*	—
Santoninsäure (und Salze), $C_{15}H_{20}O_4$	*A*	—	α-Photosantonsaures Aethyl	*A*	—
			β-Photosantonsaures Aethyl	*A*	+

Isophotosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$	*A*	+
Hydrosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_4$	*A*	+
Uebrige Körper.		
Echicerin, $C_{30}H_{48}O_2$	*Ch*, *Ae*	+
Echitin, $C_{32}H_{52}O_2$	*Ch*, *Ae*	+
Echiteïn, $C_{42}H_{70}O_2$	*Ch*, *Ae*	+
Echiretin, $C_{35}H_{56}O_2$	*Ae*	+
Euphorbon, $C_{15}H_{24}O$	*Ch*	+
Lactucerin, $C_{28}H_{44}O_2$ (?)	*Ae*	+
Lactucol, $C_{13}H_{20}O$	*Ae*	+
Quassiin, $C_{32}H_{42}O_{10}$ (?)	*Ch*	+
Asebotoxin, $C_{31}H_{51}O_{10}$ (?)	*Ch*	+
„ „ „	*W*, *A*	—
Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$	*A*	—
Erythrocentaurin, $C_{27}H_{24}O_8$	*A*	*i*
Ostruthin, $(C_{14}H_{17}O_2)n$	*A*	*i*
Farbstoffe.		
Hämatoxylin, $C_{16}H_{24}O_6$	*A*	+

35. Gallensäuren.		
Cholansäure, $C_{20}H_{28}O_6$	*A*	+
Cholalsäure (u. Salze u. Ester), $C_{24}H_{40}O_5$	*A*	+
Desoxycholsäure		+
Isocholansäure, $C_{25}H_{38}O_7$	*A*	—
Dehydrocholsäure, $C_{25}H_{36}O_5$	*A*	+
Biliansäure, $C_{25}H_{36}O_8$	*A*	+
Glykocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$ u. Na . salz	*A*	+
α- und β-Hyoglykocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_5$. Na . salz	*A*	+
α- und β-Hyoglykocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_5$. Na . salz	*W*	*i*
Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$ u. Na . salz	*W*	+
Lithobilinsäure, $C_{30}H_{58}O_6$	*A*	+

36. Proteïnstoffe.		
Albuminate.		
Eieralbumin	*W*	—
Serumalbumin	*W*	—
Caseïn	*W* mit HCl oder NaOH	—
Serumglobulin	NaCl-lösung	—
Lactalbumin		—
Proteïnstoffe der Bindegewebe.		
Glutin	*W*	—
Chondrin	*W* mit NaOH	—
Hemiëlastin	*W*	—
Schwefelfreie Proteïde.		
Paralbumin	*W* mit NaOH	—
Mykoproteïn	„ „ „	—
Umwandlungsproducte der Proteïnstoffe.		
Syntonin	*W* mit HCl	—
Propepton	*W*	—
Protalbumose	*W*	—
Deuteroalbumose	*W*	—
Heteroalbumose	*W* mit NaCl	—
Fibrinpepton	*W*	—
Elastinpepton	*W*	—
Pflanzenpepton	*W*	—
Fibrinogen	*W* mit NaCl	—

37. Derivate des asymmetrischen Stickstoffs.		
Methyläthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorid, $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)Cl$	*W*	—
Verbindungen des Chlorids mit Platinchlorid und Goldchlorid	*W*	—
Essigsaures Salz der Base	*W*	—
Schwefelsaures Salz der Base	*W*	*i*

Wie aus der Tabelle ersichtlich, kennt man eine grosse Anzahl activer Körper, und zwar hauptsächlich die im Pflanzen- und Thierorganismus auftretenden, bis jetzt nur entweder in der rechtsdrehenden oder der linksdrehenden Form. Dagegen sind von den synthetisch darstellbaren und bezüglich ihrer chemischen Constitution aufgeklärten Verbindungen die meisten bereits in beiden activen Modificationen, sowie in der Racemform erhalten worden. Eine Zählung der in der Tabelle verzeichneten Substanzen liefert folgendes Resultat:

Nur rechtsdrehende Körper	286	625
Nur linksdrehende Körper	237	
Rechts- und linksdrehende Körper	102	
Racemformen	73	

Würde man die hierbei nicht mitgezählten Salze und Ester der activen Säuren und Basen zurechnen, so erhöht sich die Gesammtzahl aller gegenwärtig bekannten drehenden Substanzen auf über 700. Im Jahre 1879, als die erste Auflage dieses Werkes erschien, betrug diese Zahl etwa 300.

Ueber die Beziehung der Krystallform der Körper dieser Classe zu der Drehrichtung siehe §. 12.

III. Natur des Drehungsvermögens.

9. Unterschied zwischen Krystalldrehung und Flüssigkeitsdrehung. — Drehvermögen von Dämpfen. — Moleculare Rotation. — Die Thatsache, dass die Körper der ersten Classe bloss im krystallisirten Zustande Drehungsvermögen zeigen, dasselbe aber vollständig einbüssen, sowie sie in Lösung übergeführt werden, weist mit Bestimmtheit darauf hin, dass die Ursache der Drehung nur bedingt sein kann durch die krystallinische Structur, d. h. durch eine bestimmte Anordnung von Molecülgruppen (Krystallmolecülen). Durch das Auflösen der Substanz oder Schmelzen wird diese zerstört und es erlischt die optische Activität. Die Erscheinung ist also hier eine rein physikalische.

Die Substanzen der zweiten und dritten Classe drehen dagegen im flüssigen Zustande. Bekanntlich ist es bei Körpern dieser Aggregatform wahrscheinlich, dass die kleinste einheitlich sich bewegende Menge Substanz nicht aus chemischen Einzelmolecülen, sondern aus Molecülgruppen besteht. Ebenso liegen Gründe dafür vor, dass wenigstens in concentrirten Lösungen eines festen Körpers in einem flüssigen der erstere nicht vollständig in Einzelmolecüle oder noch weiter in seine Ionen zerfallen ist, sondern dass Molecülcomplexe bestehen bleiben. Zeigt nun eine Flüssigkeit Drehungsvermögen, so wäre es denkbar, dass die Ursache hiervon ähnlich wie bei den Krystallen in einer

bestimmten Structur dieser Molecülgruppen liegt. In diesem Falle würde das Phänomen in das Gebiet der Physik gehören.

Wenn die eben gedachte Ursache maassgebend ist, dann muss das Drehungsvermögen einer activen Substanz verschwinden, sowie dieselbe in ihre Einzelmolecüle zerlegt, d. h. in den Zustand normalen Dampfes übergeführt wird. Dieser wichtige Versuch ist zuerst im Jahre 1817 von Biot[1]) angestellt worden. Er liess durch ein Blechrohr von 30 m Länge, welches an beiden Enden mit Glasplatten versehen war, Terpentinöldämpfe streichen, und beobachtete, dass dieselben in der That das Vermögen besassen, eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles hervorzubringen. Genaue Messungen konnten nicht ausgeführt werden, denn es trat eine plötzliche Entzündung der Dämpfe ein und der Apparat wurde durch die Flammen zerstört. Erst im Jahre 1864 erfolgte eine Wiederholung des Versuches durch D. Gernez[2]), welcher mit Hülfe vorzüglicher Instrumente das Drehungsvermögen einer Anzahl flüssiger activer Körper bei steigenden Temperaturen und schliesslich im Dampfzustande bestimmte. Die angewandten Substanzen waren Pomeranzenöl (+), Bigaradenöl (+), Terpentinöl (—) und Campher (+). Bei allen nahm die specifische Rotation $[\alpha]$ (d. h. der auf gleiche Dichte = 1 und gleiche Länge der durchstrahlten Schicht = 1 dcm berechnete Drehungswinkel) bei zunehmender Erwärmung ab, und wurde nun der Dampf des Körpers untersucht, so zeigte sich, dass die specifische Drehung nur um so viel niedriger geworden war, als der angewandten höheren Temperatur entsprach. Behufs näheren Nachweises mögen hier die für Terpentinöl und Campher erhaltenen Zahlen folgen:

Aggregatzustand	Temperatur	Dichte bezogen auf Wasser d	Beobachteter Drehungswinkel α	Länge der Röhre in Decimetern l	Specifische Rotation $[\alpha] = \frac{\alpha}{d.l}$
		Terpentinöl (linksdrehend).			
Flüssig . . .	11°	0,8712	15,97°	0,5018	36,53
	98°	0,7996	14,47°	0,50215	36,04
	154°	0,7505	13,50°	0,50237	35,81
Dampfförmig	168°	0,003987	5,76°	40,61	35,49
	Gefundene Dampfdichte bei 168° = 4,981.				
	Theoretische Dampfdichte . . . = 4,700.				
		Campher (rechtsdrehend).			
Geschmolzen	204°	0,812	31,46°	0,5509	70,33
Dampfförmig	220°	0,003843	10,98°	40,63	70,31
	Gefundene Dampfdichte bei 220° = 5,369.				
	Theoretische Dampfdichte . . . = 5,252.				

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 2, 114. — [2]) Gernez, Ann. scient. de l'École norm. sup. 1, 1.

Die Dichte der Dämpfe bei der Versuchstemperatur ist, wie man sieht, sehr nahe übereinstimmend mit der theoretischen, und es können also zum überwiegenden Theile nur Einzelmolecüle, nicht Molecülgruppen auf den polarisirten Lichtstrahl gewirkt haben [1]). Da sich dennoch das Drehungsvermögen $[\alpha]$ in seiner ganzen Intensität erhalten hat, so ist die Activität eine Eigenschaft des Molecüls, und sie muss herrühren von der Anordnung der Atome in demselben. Die Erscheinung gehört also in das Gebiet der Chemie.

Die optische Activität der Krystalle und andererseits der Flüssigkeiten sind demnach zwei ganz verschiedene Erscheinungen, und Biot hatte die letztere, um anzudeuten, dass sie den einzelnen Molecülen innewohnt, mit dem Namen der molecularen Rotation belegt.

Dieser Ausdruck wird, wie schon §. 3 erwähnt, aber auch für die mit dem Moleculargewicht multiplicirte specifische Drehung der activen Körper gebraucht, d. h. die Grösse $[M] = \frac{M}{100}[\alpha]$. Um Irrthümer zu vermeiden, dürfte es zweckmässig sein, in diesem Falle dem Worte Molecularrotation stets das Zeichen $[M]$ beizufügen.

10. Die optische Theorie der Circularpolarisation im Bergkrystall hat zuerst Fresnel [2]) gegeben. Dieselbe nimmt an, dass in dem Quarz parallel der Hauptaxe eine besondere Art von Doppelbrechung eintrete; derart, dass das eindringende linearpolarisirte Licht in zwei Strahlen zerfalle, welche sich beide in schraubenförmigen Bahnen fortpflanzen, und zwar der eine rechts gedreht, der andere links gedreht. Beim Austritt vereinigen sich diese beiden circularpolarisirten Strahlen wieder zu einem linearpolarisirten; aber wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich dieselben durch das Medium fortbewegten, eine ungleiche war, so ist die Oscillationsebene des austretenden Strahles eine andere geworden gegenüber derjenigen des ursprünglichen. Sie hat sich in der Richtung des Uhrzeigers, d. h. nach rechts gedreht, wenn der in gleichem Sinne sich bewegende circularpolarisirte Strahl eine grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als der andere besass, und umgekehrt. Die Existenz dieser beiden Strahlen im Bergkrystall wurde von Fresnel, später von Stefan [3]) experimentell nachgewiesen, sowie auch von Dove [4]), welcher fand, dass dieselben in gefärbtem Quarz (Amethyst)

[1]) Neuerdings haben Ph. A. Guye und P. do Amaral (Arch. sc. phys. de Genève [3] **33**, 409, 513; Wied. Beibl. 1895, 792, 894) bei einer Anzahl von Amylderivaten ebenfalls Uebereinstimmung der specifischen Drehung im flüssigen und dampfförmigen Zustande nachgewiesen. Der beobachtete Ausnahmefall, dass dampfförmiger Valeraldehyd nur etwa halb so stark dreht als flüssiger, erklärt sich wahrscheinlich aus einer in der Wärme eintretenden chemischen Veränderung, sowie Racemisirung dieser Substanz. — [2]) Fresnel, Ann. chim. phys. [1] **28**, 147. — [3]) Stefan, Pogg. Ann. **124**, 623. — [4]) Dove, ebend. **110**, 284.

in ungleichem Grade absorbirt werden. Die Theorie der Circularpolarisation hat dann von Seiten vieler Physiker eine sehr eingehende mathematische Behandlung erfahren, bezüglich deren auf andere Werke [1]) verwiesen werden muss.

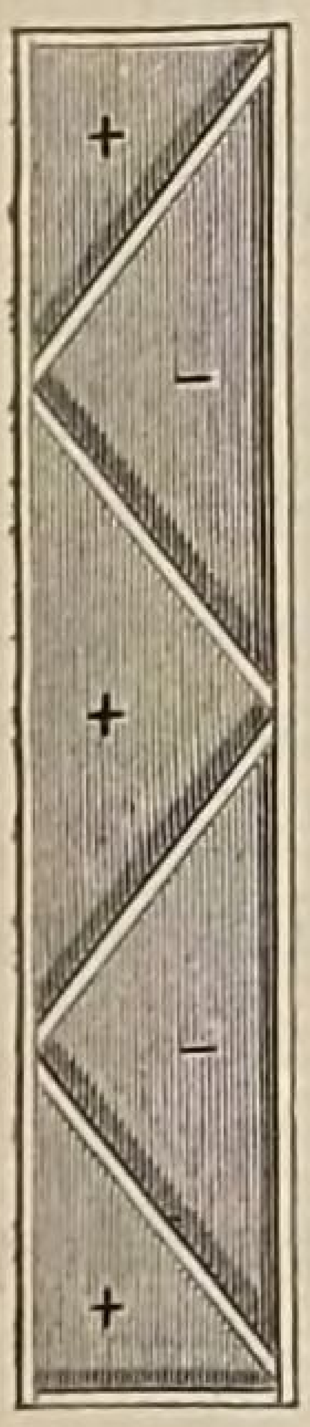
Hinsichtlich der Structur, welche ein krystallinisches Medium haben muss, damit es Drehung der Polarisationsebene bewirkt, kommt die Theorie auf die Annahme einer ungleichförmigen Verdichtung des Aethers um die Körpermolecüle, und zwar von solchem Umfange, dass dieselbe nicht verschwindend klein ist gegen die Wellenlänge des durchgehenden Strahles. Bedingung ist hierzu natürlich ein bestimmter molecularer Bau der Substanz. Bei den activen Krystallen hat der Zusammenhang der Drehungsrichtung mit dem Auftreten von rechts- oder linkshemiëdrischen Flächen zu der Vorstellung geführt, dass in denselben die Theilchen im Sinne einer entweder nach rechts oder nach links gewundenen Schraube (Wendeltreppe) an einander gelagert seien. Diese von Pasteur [2]), Rammelsberg [3]) u. A. ausgesprochene Ansicht hat durch einen zuerst von Reusch [4]) angestellten und später von Sohncke [5]) weiter verfolgten Versuch grosse Wahrscheinlichkeit erhalten. Schichtet man nämlich eine Anzahl (12 bis 36) dünner Blättchen von optisch zweiaxigem Glimmer so auf einander, dass der Hauptschnitt eines jeden gegen den des vorhergehenden um einen gleichen Winkel (45, 60, 90 oder 120^0) gedreht ist, so erhält man eine Säule, die wie ein activer Krystall die Ebene durchgehenden polarisirten Lichtes abzulenken vermag, und zwar entweder rechts oder links, entgegengesetzt der Windungsrichtung, in welcher der Aufbau geschah. Das optische Verhalten solcher Glimmercombinationen [6]) ist von Sohncke eingehend untersucht worden, wobei sich das Resultat ergab, dass man bei genügender Verminderung der Blättchendicke zu Präparaten gelangt, deren Drehungsvermögen genau den optischen Gesetzen folgt, welche für active Krystalle [7]) gelten, d. h. der Ablenkungswinkel ist proportional der Dicke der Schicht und nahezu umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge. Auf Grund einer von ihm entwickelten Theorie der Krystallstructur hat Sohncke [8]) weiter nachgewiesen, dass nicht nur in der trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Gruppe des hexagonalen Systems, sondern auch noch in anderen des hexagonalen, sowie des tetragonalen und regulären bestimmte wendeltreppenförmige Anord-

[1]) Siehe z. B. Winkelmann, Handb. d. Physik. Breslau 1894. Bd. II, Abthl. 1, S. 784; Artikel Rotationspolarisation von P. Drude. — Ketteler, Theoretische Optik. Braunschweig 1885. — Verdet, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes. Deutsch von K. Exner. Bd. II. Braunschweig 1884. — [2]) Pasteur, siehe §. 12. — [3]) Rammelsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 31. — [4]) Reusch, Pogg. Ann. **138**, 628. — [5]) Sohncke, ebend., Ergänzungsband **8**, 16. — [6]) Dieselben sind aus dem optischen Institute von Steeg & Reuter in Homburg zu erhalten. — [7]) L. Sohncke, Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur. Leipzig 1879. — [8]) Ders., Zeitschr. f. Krystallogr. **19**, 529 (1891); ferner ebendas. **13**, 214; **14**, 426.

nungen der Krystalltheilchen auftreten können, welche mit Drehung der Polarisationsebene verbunden sind (vergl. §. 5). Vermittelst verschieden dicker Glimmerblättchen, die unter ungleichen Kreuzungswinkeln aufgeschichtet wurden, liessen sich solche active Structuren in der rechts- und linksdrehenden Form künstlich nachahmen. Eine der Sohncke'schen nahe liegende Vorstellung über die Ursache der Krystalldrehung ist von Mallard[1]) entwickelt worden; auch Wyrouboff[2]) nimmt die Aufschichtung zweiaxiger Lamellen an.

11. Optische Constitution flüssiger activer Substanzen. Die activen Flüssigkeiten besitzen für eine gegebene Dicke der Schicht nach jeder Richtung gleich starkes Drehvermögen, sie zeigen also das nämliche Verhalten, wie die activen regulären Krystalle. Diesen kommt die Eigenschaft der circularen Doppelbrechung zu, und wenn die Analogie mit den activen Flüssigkeiten eine vollständige sein soll, so muss jene Erscheinung auch bei den letzteren erwartet werden. Diese Frage wurde, nachdem bereits 1860 Dove[3]) einige vergebliche Versuche angestellt hatte, im Jahre 1884 von E. v. Fleischl[4]) mit Bestimmtheit entschieden, und zwar verfuhr derselbe ähnlich wie Fresnel, welcher die Doppelbrechung des Quarzes in dessen Hauptaxenrichtung mit Hülfe einer Combination von rechts- und linksdrehenden Bergkrystallprismen nachgewiesen hatte[5]). Der von v. Fleischl angewandte Apparat bestand aus einem oben offenen parallelopipedischen Glastroge von 543 mm Länge und 20 mm Weite, welcher durch schräg eingesetzte planparallele Glasplatten in 20 Hohlprismen von 120° brechendem Winkel und zwei Endprismen von 60° getheilt war. Fig. 3 giebt ein verkürztes Bild der Einrichtung. Die 22 Abtheilungen wurden alternirend mit einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Flüssigkeit gefüllt, nachdem man zuvor durch passende Verdünnung die Brechungsexponenten beider gleich gemacht hatte. Zu einem ersten Versuch dienten Lösungen von Rohrzucker und Lävulose, zu einem zweiten Rechts-Pomeranzenschalenöl und Links-Terpentinöl. Wurde nun ein aus sehr feiner Oeffnung (Nadelstich) austretender Lichtstrahl durch das Prismensystem geleitet, und am anderen Ende durch ein Fernrohr betrachtet, so sah man nicht einen hellen Punkt, sondern deren zwei. Wenn hierbei die Zerlegung des ursprünglichen gewöhnlichen (oder auch

Fig. 3.



[1]) Mallard, Traité de Cristallogr. 1884, **2**, 313. — Ann. d. Mines [7] **19** (1881) und J. d. Phys. **10**, 479. — [2]) Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] **8**, 340 und Journ. de Phys. [2] **5**, 258 (1886). — Bull. Soc. Min. **13**, 215 (1890). — [3]) Dove, Pogg. Ann. **110**, 290. — [4]) v. Fleischl, Wiener Sitzungsber. **90**, II, 478 (1884). — Wied. Ann. **24**, 127. — [5]) Siehe die physikalischen Lehrbücher.

linear polarisirten) Lichtstrahles ganz in der gleichen Weise erfolgt war, wie in dem Fresnel'schen Quarzprismensystem, so mussten die beiden austretenden Strahlen entgegengesetzt circular polarisirt sein. In der That liess sich auf bekannte Weise mit Hülfe eines vorgeschalteten Viertelwellenlänge-Glimmerplättchens und eines drehbaren Nicols erkennen, dass sie in zwei linear polarisirte Strahlen übergegangen waren, deren Polarisationsebenen senkrecht zu einander standen. Bei zwei um 90° verschiedenen Stellungen des Nicol'schen Prismas verschwand das eine oder das andere der beiden Lichtbilder.

Durch diese Versuche hat sich somit ergeben, dass die optische Ursache der Activität, d. h. die Art der Wellenbewegung des Aethers bei den Flüssigkeiten die gleiche sein muss, wie bei isotropen gewendeten Krystallen. In beiden Medien pflanzen sich nach jeder Richtung zwei Wellen fort, welche in entgegengesetztem Sinne circular-polarisirt sind und mit ungleicher Geschwindigkeit fortschreiten. Wie früher erwähnt, kommt jenen Krystallen die Eigenthümlichkeit zu, dass sie weder eine Symmetrieebene noch ein Centrum der Symmetrie besitzen, und ferner in enantiomorphen Formen auftreten, von welchen die eine die Polarisationsebene nach rechts, die andere nach links dreht. Das Gleiche ist von den activen Flüssigkeiten anzunehmen, und da bei diesen der Sitz des Drehvermögens in den Einzelmolecülen liegt, so folgt endlich, dass den letzteren selbst ein asymmetrischer Bau zugeschrieben werden muss.

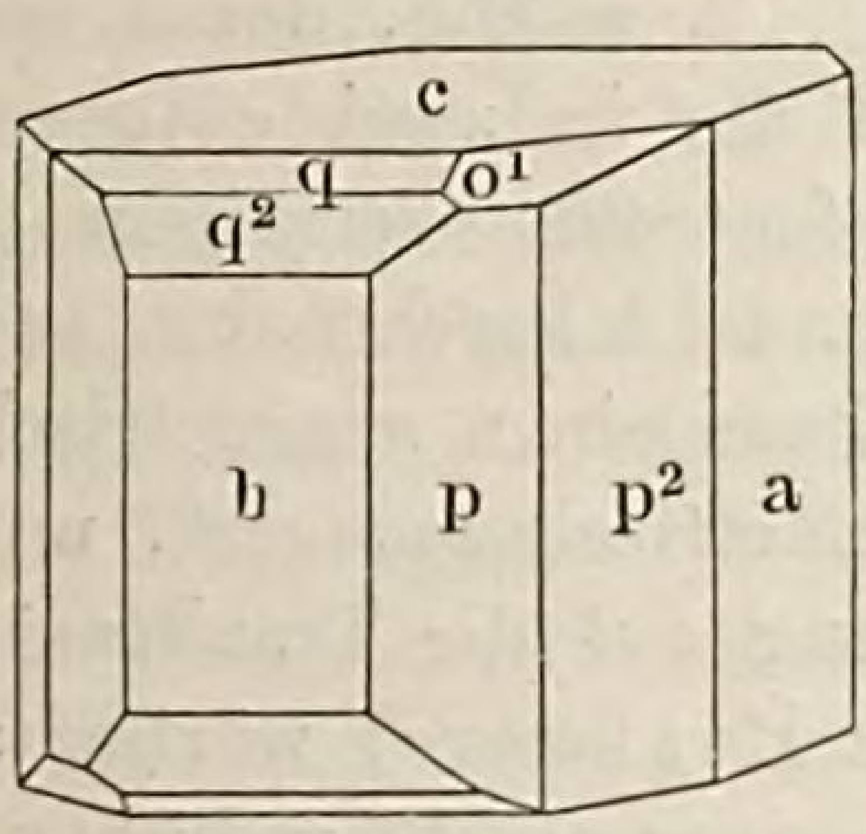
Diese Vorstellung war auch bereits auf anderem Wege gewonnen worden, und zwar durch die im Jahre 1848 ausgeführten Untersuchungen Pasteur's, welche zu folgenden Ergebnissen geführt hatten.

12. Untersuchungen von Pasteur. Moleculare Asymmetrie. Wie Biot und Seebeck[1]) schon 1815 erkannt hatten, dreht die gewöhnliche Weinsäure nach rechts, und von Mitscherlich[2]) war ferner 1842 beobachtet worden, dass die mit ihr gleich zusammengesetzte Traubensäure inactiv ist, sowie dass diese Verhältnisse die nämlichen bleiben, wenn man die beiden Säuren in die gut krystallisirbaren Natriumammoniumsalze überführt. Pasteur[3]) fand nun, dass aus der Lösung des mittelst Traubensäure dargestellten Doppelsalzes, wenn dieselbe bei niedriger Temperatur verdunsten gelassen wird, sich rhombisch-hemiëdrische Krystalle ausscheiden, welche wie diejenigen der rechtsweinsauren Verbindung die Formel $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ besitzen. Aber nicht alle derselben sind in krystallographischer Beziehung identisch, sondern es lassen sich zwei verschiedene Formen

[1]) Biot u. Seebeck, Bull. soc. philom. Jahrg. 1815, 190. — [2]) Mitscherlich, Monatsber. d. Berl. Akad. Jahrg. 1842. — [3]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 24, 442; C. r. 26, 535; 27, 367, 401 (1848); 29, 297 (1849); Ann. chim. phys. [3] 28, 56 (1850); C. r. 31, 480 (1850); 32, 217, 549 (1851); Ann. chim. phys. [3] 31, 67 (1851).

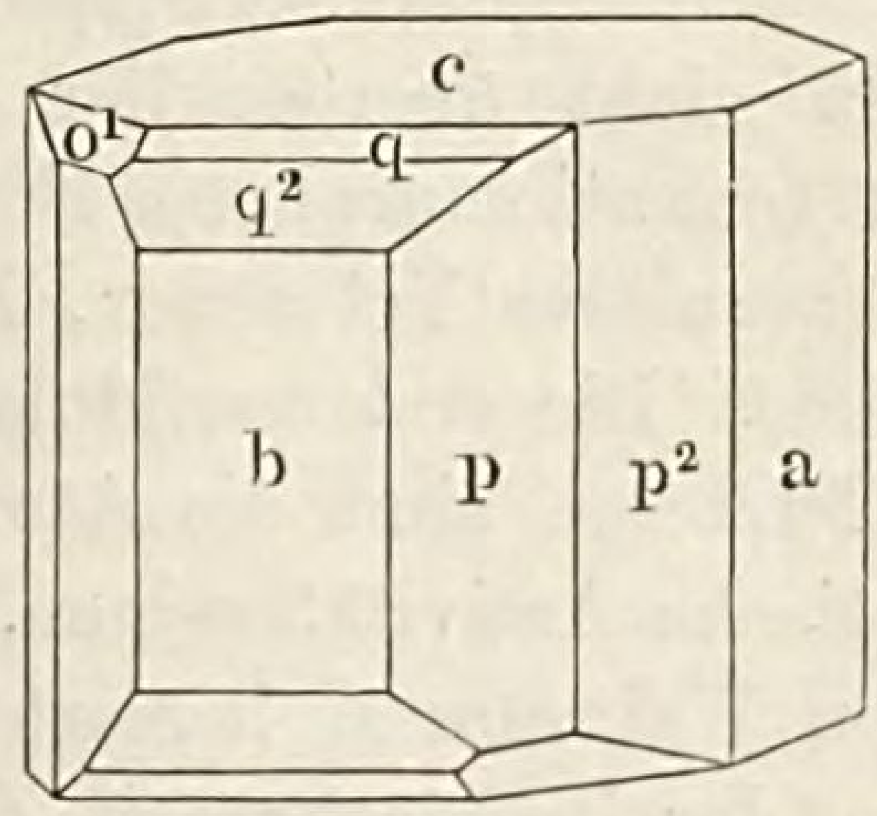
erkennen. Häufig treten die Krystalle in einer Ausbildung auf, wie sie Fig. 4 und 5 darstellt, und in diesem Falle ist es auch einem mit der Krystallographie nicht näher Vertrauten leicht, die Verschiedenheit zu beobachten [1]). Stellt man nämlich die Krystalle so auf, dass die beiden schmalen, mit einander parallele Combinationskanten bildenden Flächen q und q^2 dem Beschauer gegenüber liegen, so tritt bei den einen Individuen (Fig. 4) die kleine Fläche o^1 rechts von q und q^2 auf,

Fig. 4.



r.

Fig. 5.



l.

bei den anderen (Fig. 5) links von q und q^2. Es zeigt sich also hier wie beim Quarz (§. 3) die Erscheinung der Enantiomorphie oder „nicht überdeckbaren Hemiëdrie", wie sie Pasteur nannte; die eine Krystallfigur ist das Spiegelbild der anderen und lässt sich von diesem nicht überdecken.

Als Pasteur [2]) diese beiden Arten von Krystallen mechanisch gesondert hatte, fand er, dass diejenigen mit den rechtsdrehenden Flächen o^1 nach dem Lösen in Wasser am Polarisationsapparate Rechtsdrehung hervorbrachten, und die mit der links befindlichen Fläche o^1 dagegen Linksdrehung. Aus den beiden krystallographisch verschiedenen Natriumammoniumsalzen liess sich ferner rechtsdrehende und andererseits linksdrehende Weinsäure darstellen, und durch Mischen gleicher Theile derselben in wässeriger Lösung entstand eine inactive Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle von Traubensäure lieferte. — Analoge Verhältnisse wurden später bei vielen anderen activen Kohlenstoffverbindungen beobachtet.

Damit war zum ersten Male nachgewiesen, dass eine active Substanz in zwei Formen, rechtsdrehend und linksdrehend, auftreten kann, deren Rotationsvermögen unter den nämlichen Verhältnissen gleich

[1]) Die Krystalle können mit den gleichen Flächen auch in anderen Ausbildungen als der oben gezeichneten auftreten; alsdann sind Winkelmessungen nöthig, um die beiden Arten von einander zu unterscheiden. — [2]) Eine Schilderung des Weges, auf welchem Pasteur zu seiner Entdeckung gelangt war, giebt derselbe in den: Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Soc. chim. de Paris. Leçons de Chimie professées en 1860. Paris 1861. Uebersetzt von M. und A. Ladenburg. Ostwald's Classiker der exacten Wissensch. Nr. 28. Leipzig 1891.

stark ist. Aus den Beobachtungen ging aber weiter hervor, dass der entgegengesetzt asymmetrische Charakter, welchen die beiden Krystallarten des Natriumammoniumtartrates besitzen, auch den Molecülen der Salze anhaftet, indem er nach dem Lösen der letzteren in Wasser als optische Rechts- und Linksdrehung auftritt. Dies führte Pasteur zu der Anschauung, dass wie alle materiellen Objecte auch die einzelnen Molecüle in Bezug auf ihre Gestalt und die Wiederholung identischer Theile in zwei Classen zerfallen: 1. solche, deren Spiegelbild mit ihnen überdeckbar ist (gerade Treppe, Würfel), 2. solche, deren Spiegelbild mit ihnen nicht überdeckbar ist, und die in zwei entgegengesetzt gebauten (enantiomorphen) Formen aufzutreten vermögen (Wendeltreppe, irreguläres Tetraëder, Rechts- und Linksschraube, rechte und linke Hand). Die ersteren Molecüle besitzen einen symmetrischen Bau, bei den letzteren sind die Atome asymmetrisch gelagert, und solche sollen optische Activität zeigen. In Bezug auf die Traubensäure und die beiden Weinsäuren bemerkt sodann Pasteur[1]) wörtlich: „Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechts gedrehten Spirale gruppirt, oder stehen sie an den Ecken eines irregulären Tetraëders, oder befinden sie sich in irgend einer anderen asymmetrischen Anordnung? Wir wissen diese Fragen nicht zu beantworten. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass eine asymmetrische Gruppirung der Atome nach Art der nicht überdeckbaren Spiegelbilder vorhanden sein muss. Ebenso sicher ist, dass die Atome der linksdrehenden Säure sich genau in der entgegengesetzten Anordnung befinden. Endlich wissen wir, dass die Traubensäure entsteht durch Aneinanderlagerung dieser zwei umgekehrt asymmetrisch gestalteten Atomgruppen."

Durch diese Betrachtungen hatte Pasteur einen neuen Begriff, den der molecularen Asymmetrie, in der Wissenschaft eingeführt. Ehe derselbe aber fruchtbringend wurde, bedurfte es einer viel weiteren Entwickelung der organischen Chemie, und erst, nachdem für eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen die Constitutionsformeln festgestellt waren, wurde es möglich, nach einem Zusammenhange zwischen dem atomistischen Bau der Molecüle und der optischen Activität zu suchen[2]).

[1]) Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire, p. 25. — [2]) Eine wesentlich andere Hypothese zur Erklärung der optischen Activität sowohl von Flüssigkeiten wie Krystallen, welche auf der Annahme einer Rotation der Molecüle beruht, ist von Fock (B. 24, 101) aufgestellt worden. Wyrouboff (Ann. chim. phys. [7] 1, 5; Chem. Centralbl. 1894, I, 260) sucht darzuthun, dass das Drehvermögen krystallisirbarer organischer Körper in Lösung noch mit der Krystallstructur in Beziehung ist, und nicht allein von der Beschaffenheit des chemischen Molecüls abhängt.

IV. Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und chemischer Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

13. Van't Hoff-Le Bel'sche Theorie. Einer der wichtigsten Fortschritte in der Kenntniss des optischen Drehungsvermögens erfolgte im Jahre 1874, als zuerst J. H. van't Hoff[1]), damals in Utrecht, und wenige Wochen später J. A. Le Bel[2]) in Paris den Nachweis lieferten, dass das Auftreten der Activität in einem bestimmten Zusammenhange mit der chemischen Structur der Kohlenstoffverbindungen steht. Der darüber aufgestellte Grundgedanke, zu welchem van't Hoff durch die Annahme einer tetraëdrischen Lagerung der Atome, Le Bel dagegen durch die Pasteur'schen Vorstellungen über moleculare Dissymmetrie geführt worden war, fand nach und nach durch die Erfahrung eine glänzende Bestätigung, und bekanntlich haben die weiteren Entwickelungen der Theorie, besonders die von van't Hoff ausgesprochenen Ansichten über die Lagerung der Atome im Raume, eine neue Epoche der Wissenschaft, die der Stereochemie, hervorgerufen.

In diesem Werke handelt es sich allein um diejenigen Theile der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie, welche in directer Beziehung zur optischen Activität stehen, und auch diese sollen nun kurz erörtert werden, da sie bereits in allen Lehrbüchern der Stereochemie, sowie der organischen Chemie sich besprochen finden.

Die Grundlagen der Theorie sind folgende:

1. Denkt man sich bei einem dem Typus CR_4 entsprechenden Körper das Kohlenstoffatom in der Mitte, und die vier mit demselben

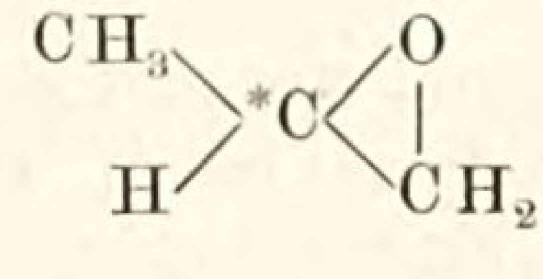
[1]) Zuerst veröffentlicht in der Schrift: Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structur-formules in de ruimte; benevens en daarmeê samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen. Utrecht 1874. Am Schlusse unterzeichnet: 5. September 1874. J. H. van't Hoff. Ein Auszug dieser Schrift erschien 1875 im Bull. soc. chim. [2] **23**, 295. Sodann folgten: 1. La chimie dans l'espace, par J. H. van't Hoff. Rotterdam 1875. — 2. Die Lagerung der Atome im Raum. Deutsche Bearbeitung der vorhergehenden Schrift von Dr. F. Herrmann. Braunschweig 1877. — 3. Dix années dans l'histoire d'une théorie, par J. H. van't Hoff. Rotterdam 1887. — 4. Stereochimie. Nach van't Hoff's Dix années etc. bearbeitet von W. Meyerhoffer. Leipzig und Wien 1892. — 5. Die Lagerung der Atome im Raum, von J. H. van't Hoff. 2. Aufl. Braunschweig 1894. — [2]) Le Bel: Erste Abhandlung: Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. Bull. soc. chim. [2] **22**, 337. Novemberheft 1874. Sodann weitere Abhandlungen: Bull. soc. chim. [2] **23**, 338 (1875); **25**, 546 (1876); **27**, 444 (1877); **33**, 106 (1880); **37**, 300 (1882); [3] **7**, 164; **8**, 613 (1892). C. r. **89**, 312 (1879); **92**, 843 (1881); **110**, 144 (1890); **112**, 724 (1891); **114**, 304, 417 (1892).

verbundenen einfachen oder zusammengesetzten Radicale an den Ecken eines Tetraëders, so wird in dem Falle, wo die vier Radicale alle unter einander verschieden sind, das sich ergebende Formelbild $C(R_1 R_2 R_3 R_4)$ keine Symmetrieebene mehr besitzen und demnach in zwei nicht überdeckbaren Formen auftreten, von denen die eine das Spiegelbild der anderen ist. Dieser Anschauung zufolge muss jeder Körper, dessen chemische Structurformel ein sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, d. h. ein solches, welches mit vier ungleichen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, optisch activ sein, und in einer rechts- sowie gleich stark linksdrehenden Form auftreten.

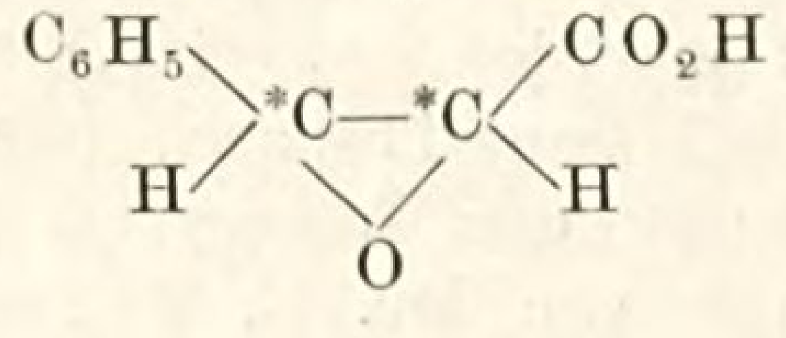
Hierzu hat die Erfahrung noch ergeben, dass gleiche Mengen der beiden Modificationen sich zu einer inactiven Verbindung der Mischung (Racemkörper) sich vereinigen können, welche durch gewisse Mittel wieder in die activen Componenten sich spalten lässt.

Asymmetrische Kohlenstoffatome (*C) können bei allen directen Methanderivaten, sowie kettenförmig gestalteten Molecülen auftreten; ferner bei Benzolderivaten nur in der Seitenkette, bei hydrirten ringförmigen Gebilden auch im Kern. Beispiele finden sich in der früher §. 8 gegebenen Zusammenstellung activer Substanzen; hier mögen noch einige Fälle angeführt werden, aus denen sich zeigt, dass von den vier Radicalen auch zwei unter einander verbunden (Propylenoxyd), oder eines derselben mit zwei verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vereinigt sein kann (Phenoxacrylsäure); ferner dass die Asymmetrie eines Kohlenstoffatoms durch entfernter liegende Gruppen, nicht durch die unmittelbar angrenzenden bedingt sein kann (Limonen, Menthen):

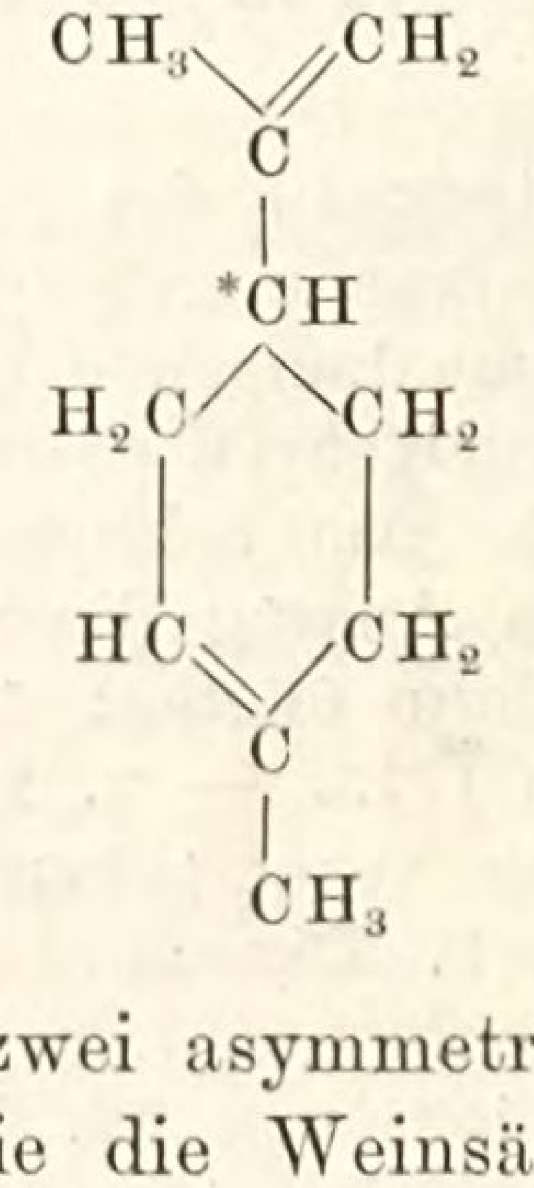
Propylenoxyd



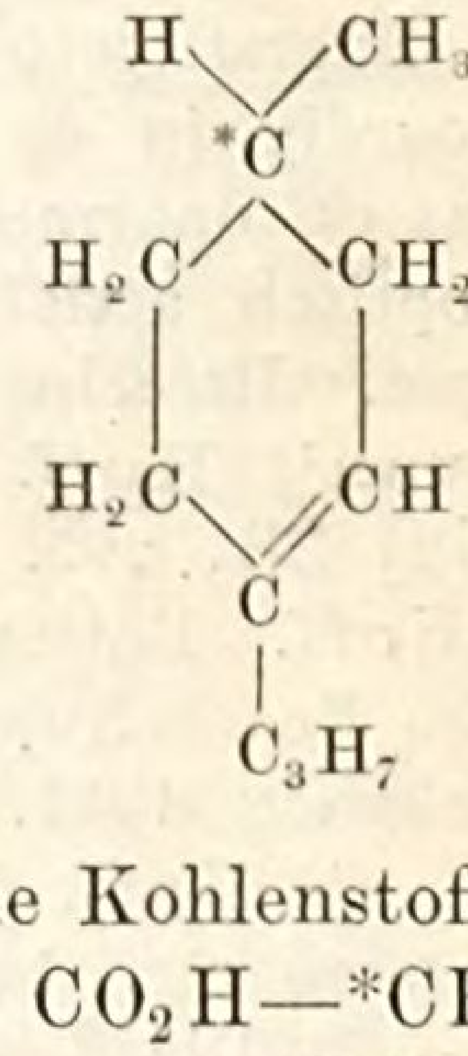
Phenoxacrylsäure



Limonen



Menthen



2. Bei Substanzen, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und deren Molecül, wie die Weinsäure CO_2H—*CH . OH —*CH . OH—CO_2H, aus zwei gleich zusammengesetzten Hälften besteht, muss, je nachdem die letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, ausser der rechts- und linksactiven Modification noch eine inactive in Folge intramolecularer Compensation auftreten können, und zwar wird diese nicht in active Componenten zerlegbar sein. Eine derartige inactive Form ist nicht mehr möglich, wenn

das Molecül ungleichhälftig gebaut ist, dagegen lässt sich in diesem Falle das Auftreten von vier activen Isomeren voraussehen, von welchen je zwei gleich stark entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen müssen. Enthält die Verbindung mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so kann durch Addition oder Subtraction der Wirkungen der einzelnen Gruppen eine grössere Zahl von verschieden stark activen Modificationen entstehen, von welchen wiederum je zwei zusammengehörige Antipoden bilden, und endlich ist das Auftreten einer bestimmten Anzahl compensationsinactiver Formen zu erwarten.

In allen diesen Fällen lässt sich durch Ueberlegung feststellen, wie viele von den verschiedenen optischen Isomeren entstehen müssen, wenn die Structurformel der Substanz bekannt ist. Die Art der Berechnung findet sich in dem nachfolgenden Capitel „Optische Modificationen“ abgehandelt.

Bei den Aethylenderivaten mit vier ungleichen Radicalen $R_1R_2C=CR_3R_4$ müssen, wenn man die beiden Kohlenstoffatome durch eine Kante der sie umgebenden Tetraëder sich gebunden denkt, alle Atomgruppen in einer Ebene liegen, es kann also keine Asymmetrie auftreten. In der That haben sich sämmtliche Aethylenderivate inactiv erwiesen [1]), selbst wenn sie aus activen Verbindungen erzeugt werden, wie z. B. Fumar- und Maleïnsäure aus Aepfelsäure, Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr=CH.CO_2H$ aus Zimmtsäuredibromid $C_6H_5.CHBr-CHBr.CO_2H$ u. s. w. Ebenso ist keine Asymmetrie möglich, wenn in den Typus $R_1R_2C=C.R_3R_4$ sich eine gerade Anzahl doppelt gebundener Kohlenstoffatome einschiebt. Dagegen würde, wie van't Hoff [2]) bemerkt, Asymmetrie und damit optische Drehung auftreten können, wenn die Zahl der eingeschobenen Kohlenstoffatome eine ungerade ist, indem die vier Radicale dann gekreuzt stehen, wie es beim Tetraëder der Fall ist. Die einfachsten Körper dieser Art würden die Propadienderivate sein; Beobachtungen über solche Substanzen fehlen bis jetzt.

Ringförmige Verbindungen bieten, wie van't Hoff [3]) erörtert hat, bestimmte vorauszusehende Fälle von Asymmetrie, und zwar zunächst bei den Derivaten des Tri- und Tetramethylens, jedoch sind hierher gehörige active Körper nicht bekannt. Dagegen treten solche vielfach auf beim sechsgliedrigen Ringe, nämlich den di-, tetra- und hexahydrirten Benzolderivaten. Unter den letztgenannten bildet der Inosit [4]):

1) Le Bel (Bull. [3] 8, 613) hatte bei ungesättigten Verbindungen Activität für möglich gehalten, und Perkin (Chem. Soc. 53, 695) glaubte solche bei Chlorfumar- und -maleïnsäure $CO_2H-CCl=CH-CO_2H$ gefunden zu haben. Walden (Ber. 26, 210) wies aber die Unrichtigkeit dieser Beobachtung nach. — 2) Van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. 1894. S. 68 bis 76. — 3) Ders., a. a. O., S. 83 bis 94. — 4) Siehe Bouveault, Bull. [3] 11, 144 (1894).

$$CH.OH<\begin{matrix}CH.OH-CH.OH\\CH.OH-CH.OH\end{matrix}>CH.OH$$

einen Fall, wo nicht direct das Auftreten asymmetrischen Kohlenstoffes aus der Formel ersichtlich ist und die Asymmetrie mit ihren Spiegelbildformen erst erscheint, wenn die Anlagerung von H und OH über und unter der Ebene des Kohlenstoffringes, d. h. die Cis- und Transisomerie in Betracht gezogen wird. Das Weitere hierüber gehört in das Gebiet der Stereochemie. — Nicht hydrirte Benzolderivate können endlich asymmetrischen Kohlenstoff in Seitenketten enthalten.

Die Bestätigung der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie ist allmälig auf die vielfachste Weise erfolgt. Es zeigte sich, dass ausnahmslos die Activität mit dem Vorhandensein asymmetrischen Kohlenstoffes verbunden ist, und dass Körper, welchen solcher fehlt, niemals Drehungsvermögen besitzen. Bei einigen der letzteren Substanzen, wie N-Propylalkohol, Styrol, β-Picolin u. s. w., von welchen Activität behauptet worden war, hat sich diese Angabe als irrthümlich herausgestellt: Durch directe Versuche wurde ferner das Auftreten oder Verschwinden des Drehvermögens mit der Erzeugung oder andererseits der Vernichtung asymmetrischer Kohlenstoffatome nachgewiesen. Dies zeigte zuerst Le Bel[1]) durch die Umwandlung von activem Amyljodür $CH_3.H.{}^*C.C_2H_5.CH_2J$ in inactives Methyldiäthylmethan $CH_3.H.C.C_2H_5.C_2H_5$, und sodann Just[2]), indem er aus demselben Amyljodür vermittelst Zink und Salzsäure inactives Dimethyläthylmethan $CH_3.H.C.C_2H_5.CH_3$, dagegen bei Einwirkung von Jodäthyl und Natrium actives Methyläthylpropylmethan $CH_3.H.{}^*C.C_2H_5.C_3H_7$, sowie durch Erwärmen mit Natrium actives Diamyl:

$$C_2H_5.CH_3.H.{}^*C-CH_2-CH_2-{}^*C.H.CH_3.C_2H_5$$

erhielt. — Im Weiteren stellte sich heraus, dass es für das Erscheinen der Activität gleichgültig ist, welche Natur die mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen vier Radicale besitzen. Man hatte früher bei Einführung von Haloïden mehrfach Verschwinden des Drehvermögens beobachtet; so war aus linksdrehender Aepfelsäure inactive Monobrombernsteinsäure [Kekulé[3])], aus Links-Mandelsäure inactive Phenylbromessigsäure $C_6H_5.{}^*CHBr.CO_2H$ [Easterfield[4])], endlich aus *d*- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure inactive Isopropylchloressigsäure $(C_6H_4.C_3H_7)(H){}^*C(Cl)(CO_2H)$ [Fileti[5])] erhalten worden. Wie sich später ergab, lag jedoch die Ursache der Inactivität dieser Producte darin, dass sie Racemverbindungen darstellten, welche in Folge hoher Reactionstemperatur entstanden waren. Wird die letztere möglichst

[1]) Le Bel, Bull. [2] 25, 546 (1876). — [2]) Just, Lieb. Ann. 220, 146 (1883). — [3]) Kekulé, ebend. 130, 25 (1864). — [4]) Easterfield, Chem. Soc. 59, 75 (1891). — [5]) Fileti, Gazz. chim. 22, II, 405; J. pr. Chem. [2] 46, 562 (1892).

niedrig gehalten, so erscheinen auch die haloïdhaltigen Körper im drehenden Zustande. Das wurde besonders von Walden [1]) nachgewiesen, welcher aus Aepfelsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform active Chlorbernsteinsäure, und später aus Fleischmilchsäure, weinsaurem Aethyl und Mandelsäure eine grosse Anzahl chlor- und bromhaltiger Derivate, wie chlorpropionsaures Methyl, bromäpfelsaures Aethyl, Phenylchloressigsäure u. s. w. darstellte, welche sämmtlich Drehungsvermögen besassen. — Endlich klärte sich vollständig die Erscheinung auf, dass zahlreiche Körper existiren, welche asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, aber trotzdem inactiv sind. Bei den einen konnte nachgewiesen werden, dass sie Racemverbindungen sind, indem ihre Spaltung in active Componenten gelang; bei anderen, wie Mesoweinsäure, Dulcit, Schleimsäure, deren Molecüle aus zwei gleich constituirten Hälften bestehen, folgte ihre Inactivität aus der entgegengesetzten Drehrichtung der letzteren. Bei einer dritten Art von asymmetrischen Substanzen zeigte sich, dass sie ein sehr schwaches Rotationsvermögen besitzen, und es demnach aussergewöhnlich dicker Schichten oder, wie bei Mannit, Zusatz gewisser Stoffe (Borsäure) bedarf, um dasselbe zu erkennen. — So haben sich bis jetzt in allen Fällen die Ansichten von van't Hoff und Le Bel mit der Erfahrung in Uebereinstimmung gezeigt, und auch da, wo ein Widerspruch aufzutauchen schien [Limonen [2])], wurde derselbe durch spätere Untersuchungen wieder beseitigt. Man kann daher die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff als eine der bestbegründeten Theorien der Chemie bezeichnen.

14. Asymmetrischer Stickstoff. — Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffes mit untereinander verschiedenen Radicalen scheinen stets inactiv zu sein; Versuche zur Spaltung der weinsauren Salze von Aethylbenzylamin [Kraft [3])], Benzylhydroxylamin [Behrend und König [4])], Methylanilin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydropyridin [Ladenburg [5])] sind erfolglos geblieben.

Dagegen ist bis jetzt eine active Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffes erhalten worden, nämlich das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid. Das direct dargestellte inactive Salz konnte Le Bel [6]) mit Hülfe von Pilzculturen spalten und als linksdrehendes Chlorid ($[\alpha]_D = -7$ bis 8^0) gewinnen, welches sich weiter in actives Chloroplatinat, Chloromercurat und in Acetat überführen liess. Das sehr schwach linksdrehende Chloraurat nahm nach

[1]) Walden, B. 26, 214 (1893); 28, 1287 (1895). — Siehe ferner Le Bel, Bull. 9, 674 (1893) und B. 28, 1923 (1895). Hierzu Walden, B. 28, 2766. — [2]) v. Baeyer, B. 27, 436; Tiemann und Semmler, B. 28, 3495. — [3]) Kraft, Ber. 23, 2780 (1890). — [4]) Behrend und König, Lieb. Ann. 263, 184 (1891). — [5]) Ladenburg, Ber. 26, 864 (1893). — [6]) Le Bel, C. r. 112, 724 (1891).

Zusatz von Salzsäure Rechtsdrehung an. Als inactiv erwies sich das Sulfat.

Ammoniumderivate, welche zwei gleiche Radicale enthalten, wie die Chloride des Dimethyläthylpropyl-, Methyläthyldipropyl-, Aethyldipropyl-*i*-butyl- und Aethylpropyldi-*i*-butylammoniums, lassen sich, wie Le Bel fand, mittelst Pilzvegetationen nicht in active Form überführen.

Die weiteren Erörterungen über den asymmetrischen Stickstoff gehören in das Gebiet der Stereochemie.

V. Optische Modificationen.

15. Die Erscheinung, dass ein Körper rechts- und linksdrehend, sowie auch in inactiven Formen auftreten kann, wurde, wie früher erwähnt, zuerst von Pasteur im Jahre 1848 bei der Weinsäure entdeckt. Die Zahl ähnlich sich verhaltender Substanzen nahm nur langsam zu, und 1879, zur Zeit des Erscheinens der ersten Auflage dieses Werkes, konnten nur drei weitere Beispiele, nämlich Aepfelsäure, Campher und Camphersäure angeführt werden.

Schon 1875 hatte van't Hoff in seiner „Chimie dans l'espace" die allgemeinen Formeln aufgestellt, welche die Anzahl der möglichen Stereo- und damit auch optischen Isomeren eines Körpers aus der Zahl darin enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome berechnen lassen. Zur Prüfung derselben lagen aber lange Zeit zu wenige Beobachtungen vor, und erst in den letzten Jahren haben die grossen Untersuchungen E. Fischer's über die Glieder der Zuckergruppe ein Material geliefert, welches endlich die Richtigkeit der theoretischen Voraussagungen in vollem Umfange bestätigte. Auch bei anderen Körperclassen mehrten sich die Beobachtungen, und wie die in §. 8 gegebene Uebersicht der activen Substanzen zeigt, sind gegenwärtig über 100 derselben in verschiedenen optischen Modificationen bekannt.

Immerhin giebt es noch eine grosse Anzahl, und zwar mehr als 300 active Verbindungen, welche man bis jetzt nur in einer einzigen Form, theils rechts-, theils linksdrehend, kennt. Dahin gehören ganze Gruppen, wie die Polysaccharide und natürlichen Glucoside, die Stärkearten, Alkaloïde, Bitterstoffe, Gallensäuren und Eiweissstoffe. Die meisten derselben enthalten ohne Zweifel mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und müssen in verschiedenen Formen von ungleichem Drehungsvermögen, sowie auch in inactiven Modificationen auftreten.

A. Berechnung der Anzahl optischer Modificationen einer Verbindung aus der Zahl in derselben enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome.

16. Theilt man die Verbindungen, welche aus einer Kette einfach gebundener Kohlenstoffatome bestehen, in die nachstehenden drei Classen, so ergiebt sich die Anzahl der möglichen Stereoisomeren und ferner der optisch activen sowie inactiven Formen durch folgende Ausdrücke [1]), in welchen bedeutet:

n die Anzahl in dem Körper enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome;

N die Gesammtzahl der möglichen Stereoisomeren, welche sich theilen in:

N_i inactive, nicht zerlegbare Modificationen, und

N_a active Formen, von welchen je zwei zusammengehörige optische Antipoden von gleich stark entgegengesetztem Drehungsvermögen bilden. Dieselben führen zu $\frac{1}{2} N_a$ inactiven zerlegbaren Racemmodificationen $= r$.

Erste Classe: (Allgemeiner Fall.) — n gerade oder ungerade. — Chemische Structurformel ungleichhälftig.

(I) $$N = 2^n$$

$$N_a = 2^n \qquad N_i = 0.$$

Somit folgt für:

$n =$	1	2	3	4	5	6	7
$N = N_a =$	2	4	8	16	32	64	128

Zweite Classe: n gerade. — Chemische Structurformel gleichhälftig.

(II) $$N = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$N_a = 2^{n-1} \qquad N_i = 2^{\frac{n}{2}-1}$$

[1]) Die Ausdrücke (I) und (II) wurden zuerst von van't Hoff (La chimie dans l'espace 1875, p. 9 et 12) aufgestellt, und man findet den letzteren auch in den Schreibweisen:

$$N = 2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2} \quad \text{oder} \quad 2^{\frac{n}{2}-1}\left(2^{\frac{n}{2}} + 1\right) \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2}\left(2^n + 2^{\frac{n}{2}}\right)$$

angegeben. Auf die Formel (III) hat zuerst E. Fischer [Lieb. Ann. 270, 67 (1891)] aufmerksam gemacht. Die Formeln ergeben sich aus der Combinationslehre unter Berücksichtigung der speciell vorliegenden Vertauschungs-, Umdrehungs- und Spiegelbildverhältnisse.

Hieraus folgt für:

n	2	4	6	8	10
N	3	10	36	136	528
N_a	2	8	32	128	512
N_i	1	2	4	8	16

Dritte Classe: Verbindungen, in welchen das mittelste Kohlenstoffatom ausser mit zwei gleichen Resten der Kette mit zwei ungleichen Radicalen verbunden ist (z. B. $CO_2H—CH.OH—CH.OH—CH.OH—CO_2H$). Rechnet man dieses mittelste Kohlenstoffatom als asymmetrisch, was es in Wirklichkeit nicht ist (Pseudo-Asymmetrie), so wird n ungerade, und es gelten die Formeln (siehe auch §. 40):

(III) $$N = 2^{n-1}$$

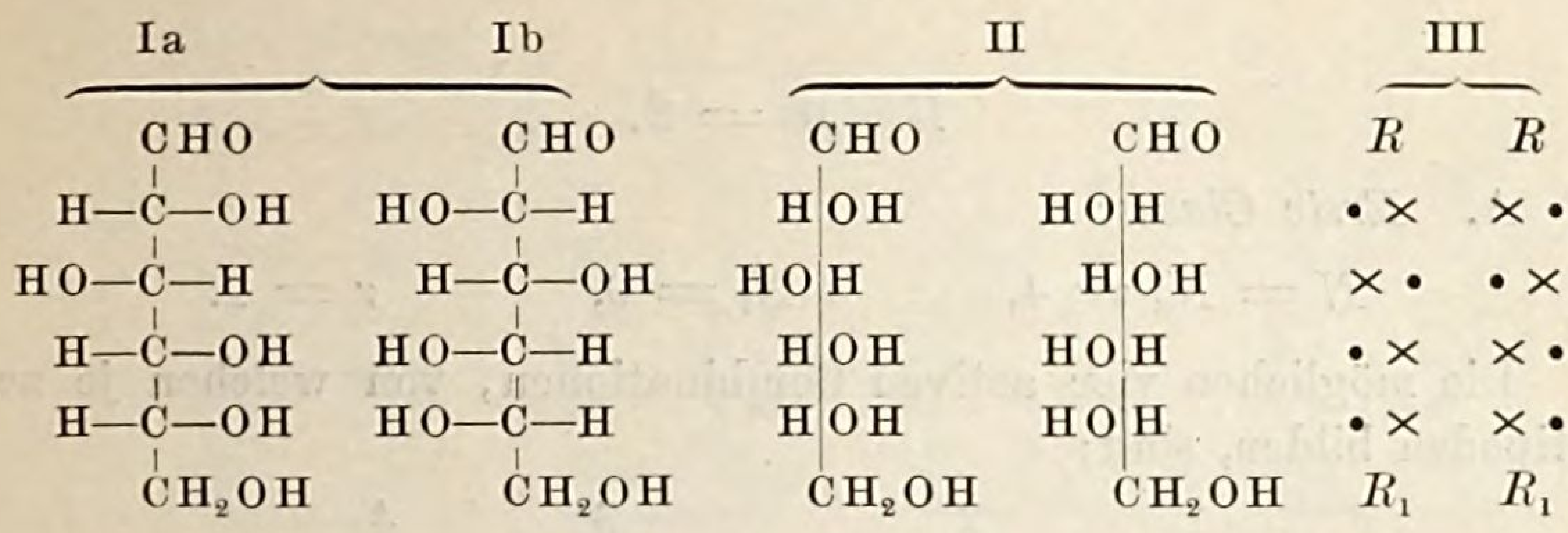
$$N_a = 2^{n-1} - 2^{\frac{n-1}{2}} \qquad N_i = 2^{\frac{n-1}{2}}$$

Somit für:

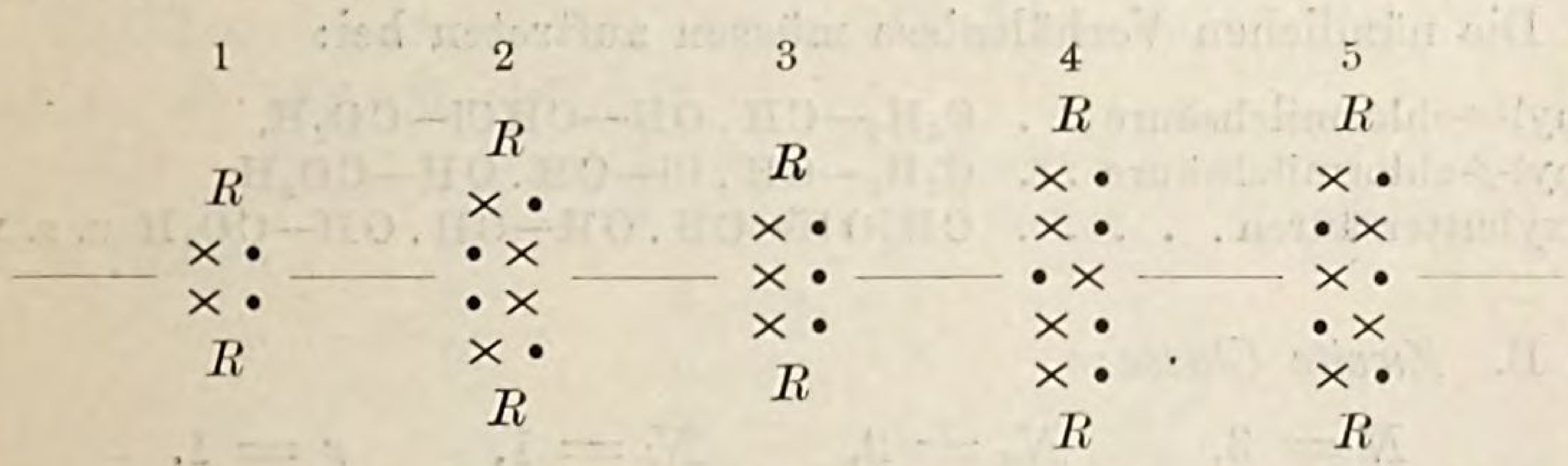
n	3	5	7	9
N	4	16	64	256
N_a	2	12	56	240
N_i	2	4	8	16

Zur Ableitung der verschiedenen Stereoisomeren eines Körpers kann am zweckmässigsten die von E. Fischer[1]) vorgeschlagene Darstellungsweise benutzt werden, welche darauf beruht, dass man das Modell der Configuration des Molecüls (hergestellt mit Hülfe der bekannten Kohlenstoffmodelle aus Gummi) derart auf die Ebene des Papiers legt, dass alle Kohlenstoffatome sich in einer geraden Linie befinden, und die mit denselben verbundenen Radicale (H und OH) rechts und links über der Ebene stehen. Dann ist die Projection eines solchen Gebildes, z. B. der *d*-Glucose durch das nachfolgende Schema Ia, und dasjenige der *l*-Glucose durch das Spiegelbild Ib gegeben. Eine Abkürzung dieser Ausdrücke lässt sich auch durch die Schreibweisen II oder III erreichen, in welch letzteren H = • und OH = × gesetzt wird.

[1]) Fischer, B. 24, 2683.



Die inactiven, nicht zerlegbaren Modificationen kennzeichnen sich in den nachstehenden Configurationsformeln immer dadurch, dass die letzteren durch einen Horizontalschnitt in zwei gleiche Hälften getheilt werden können, von denen die untere das Spiegelbild der oberen ist. Hierdurch findet die innerhalb des Molecüls stattfindende Compensation der beiden entgegengesetzten Drehwirkungen ihren Ausdruck, denn es wird, wenn man z. B. in dem nachfolgenden Schema 1 durch die vier Radicale in der Ordnung $\overset{1}{\bullet}\ \overset{2}{\times}\ \overset{3}{R}\ (\bullet \times \overset{4}{R})$ eine Spirale legt, diese in der oberen Hälfte rechtsläufig, in der unteren linksläufig. Bei Verbindungen, deren Kette eine ungerade Anzahl Kohlenstoffatome enthält, geht der Schnitt durch das mittelste (nicht asymmetrische) derselben. Solche inactive Körper stellen sich z. B. durch folgende Bilder dar:



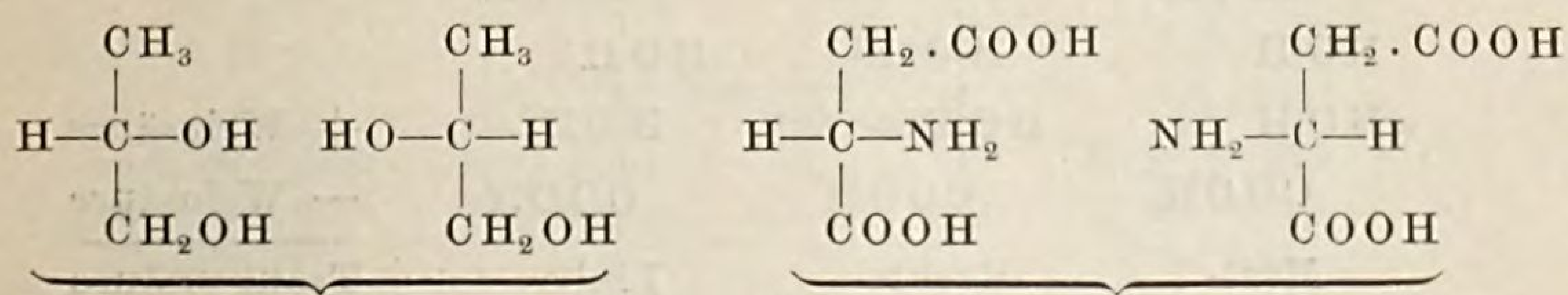
In Folgendem soll die Ableitung der möglichen optischen Modificationen für kettenförmige Molecüle mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ durchgeführt und mit Beispielen belegt werden.

I. $n = 1$.

Erste Classe:

$N = N_a = 2, \qquad N_i = 0, \qquad r = 1,$

z. B.:



Rechts- und Links-Propylenglycol Rechts- und Links-Asparaginsäure.

II. $n = 2$.

A. *Erste Classe:*

$$N = N_a = 4, \qquad N_i = 0, \qquad r = 2.$$

Die möglichen vier activen Combinationen, von welchen je zwei Antipoden bilden, sind:

1	2	3	4
R	R	R	R
× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×
R_1	R_1	R_1	R_1

Ein Beispiel hierfür bieten die Zimmtsäuredibromide, von welchen sowohl die vier activen wie die zwei racemischen Formen bekannt sind:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
Br \| H	H \| Br	H \| Br	Br \| H
Br \| H	H \| Br	Br \| H	H \| Br
COOH	COOH	COOH	COOH

Welche von diesen Configurationen den einzelnen Isomeren zugehören, ist noch nicht festgestellt.

Die nämlichen Verhältnisse müssen auftreten bei:

Phenyl-α-chlormilchsäure . .	C_6H_5—CH . OH—CHCl—CO_2H,
Phenyl-β-chlormilchsäure . .	C_6H_5—CH . Cl—CH . OH—CO_2H,
Trioxybuttersäuren	CH_2OH—CH . OH—CH . OH—CO_2H u. s. w.

B. *Zweite Classe:*

$$N = 3, \qquad N_a = 2, \qquad N_i = 1, \qquad r = 1.$$

Ist $R = R_1$, so werden von den unter A. angeführten vier Combinationen 1 und 2 identisch, wie sich durch Umdrehen (auf den Kopf stellen) des Schemas ergiebt, und es bleiben:

R	R	R
× •	• ×	× •
× •	× •	• ×
R	R	R
inactiv	entgegengesetzt	activ

z. B.:

COOH	COOH	COOH	
HO \| H	H \| OH	HO \| H	
HO \| H	HO \| H	H \| OH	+ Weinsäure
COOH	COOH	COOH	— Weinsäure
Meso-Weinsäure	Rechts-Weinsäure	Links-Weinsäure	Traubensäure

III. $n = 3$.

A. *Erste Classe:*

$N = N_a = 8, \qquad N_i = 0, \qquad r = 4.$

Man hat:

1	2	3	4	5	6	7	8
R	R	R	R	R	R	R	R
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1

(1 and 2, 3 and 4, 5 and 6, 7 and 8 are each bracketed together.)

z. B.:

	R_1	R
Pentosen	$CH_2OH—(CH.OH)_3$	—CHO
Pentonsäuren	$CH_2OH—(CH.OH)_3$	—COOH

1	2	3	4	5	6	7	8
R	R	R	R	R	R	R	R
HO\|H	H\|OH	H\|OH	HO\|H	HO\|H	H\|OH	HO\|H	H\|OH
HO\|H	H\|OH	HO\|H	H\|OH	H\|OH	HO\|H	HO\|H	H\|OH
HO\|H	H\|OH	HO\|H	H\|OH	HO\|H	H\|OH	H\|OH	HO\|H
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
l-Ribose *l*-Ribonsäure	unbekannt	*l*-Arabinose *l*-Arabonsäure	*d*-Arabinose	unbekannt	*l*-Xylose *l*-Xylonsäure	Lyxose Lyxonsäure	unbekannt

B. *Dritte Classe:*

$N = 4, \qquad N_a = 2, \qquad N_i = 2, \qquad r = 1.$

Von den unter A. bezeichneten Configurationen werden, wenn $R = R_1$ ist, folgende identisch:

1 mit 2 4 mit 7
3 „ 8 5 „ 6

und es bleiben:

1	3	4	5
R	R	R	R
× •	• ×	× •	× •
× •	× •	• ×	• ×
× •	× •	• ×	× •
R	R	R	R
inactiv	entgegengesetzt activ	(entgegengesetzt activ)	inactiv

(3 and 4 are bracketed together: "entgegengesetzt activ".)

z. B.:

Pentite	$CH_2OH—(CH.OH)_3—CH_2OH$
Trioxyglutarsäuren . . .	$COOH—(CH.OH)_3—COOH$

R	R	R	R
HO\|H	H\|OH	HO\|H	HO\|H
HO\|H	HO\|H	H\|OH	H\|OH
HO\|H	HO\|H	H\|OH	HO\|H
R	R	R	R
Adonit Ribo-Trioxyglutarsäure inactiv	*l*-Arabit *l*-Trioxyglutarsäure	unbekannt	Xylit Xylo-Trioxyglutarsäure inactiv

(The second and third are bracketed together.)

IV. $n = 4$.

A. *Erste Classe:*

$N = N_a = 16, \qquad N_i = 0, \qquad r = 8.$

1	2	3	4	5	6	7	8
R	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1

9	10	11	12	13	14	15	16
R	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1

Von diesen 16 activen Configurationen sind bis jetzt bei den:

		R_1 R
	Hexosen	$CH_2OH—(CH.OH)_4—CHO$
und	Hexonsäuren	$CH_2OH—(CH.OH)_4—COOH$

folgende bekannt:

5	6	7	8	9
R	*R*	*R*	*R*	*R*
HO H	H OH	HO H	H OH	HO H
H OH	HO H	HO H	H OH	HO H
HO H	H OH	H OH	HO H	HO H
HO H	H OH	HO H	H OH	H OH
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
l	*d*	*d*	*l*	*d*

Glucose, Gluconsäure (5, 6). Gulose, Gulonsäure (7, 8). Talose, Talonsäure (9).

11	12	13	14	15	16
R	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*
H OH	HO H	H OH	HO H	H OH	HO H
H OH	HO H	HO H	H OH	HO H	H OH
HO H	H OH	H OH	HO H	HO H	H OH
HO H	H OH	HO H	H OH	H OH	HO H
R_1	R_1	R_1	R_1	R_1	R_1
l	*d*	*d*	*l*	*d*	*l*

Mannose, Mannonsäure (11, 12). Idose, Idonsäure (13, 14). Galactose, Galactonsäure (15, 16).

B. *Zweite Classe:*

$$N = 10, \qquad N_a = 8, \qquad N_i = 2, \qquad r = 4.$$

Diese Anzahl von Isomeren folgt aus den unter A. angegebenen Configurationen, wenn man $R = R_1$ setzt, indem dann identisch werden:

1 mit 2	5 mit 8
3 „ 10	6 „ 7
4 „ 9	15 „ 16

so dass bleiben:

1 — (3, 4) — (5, 6) — (11, 12) — (13, 14) — 15.

Hierzu gehören die:

	Hexite	$CH_2OH—(CH.OH)_4—CH_2OH$
und	Zuckersäuren	$COOH—(CH.OH)_4—COOH$

von welch letzteren die sämmtlichen zehn Formen bekannt sind:

1	3	4	5	6
R	*R*	*R*	*R*	*R*
HO H	H OH	HO H	HO H	H OH
HO H	HO H	H OH	H OH	HO H
HO H	HO H	H OH	HO H	H OH
HO H	HO H	H OH	HO H	H OH
R	*R*	*R*	*R*	*R*
inactiv	*l*	*d*	*l*	*d*
Allo-schleimsäure	Talit Taloschleimsäure		Sorbit Zuckersäure	

11	12	13	14	15
R	*R*	*R*	*R*	*R*
H OH	HO H	H OH	HO H	H OH
H OH	HO H	HO H	H OH	HO H
HO H	H OH	H OH	HO H	HO H
HO H	H OH	HO H	H OH	H OH
R	*R*	*R*	*R*	*R*
l	*d*	*d*	*l*	inactiv
Mannit Mannozuckersäure		Idit Idozuckersäure		Dulcit Schleimsäure

V. $n = 5$.

A. *Erste Classe:*

$$N = N_a = 32, \qquad N_i = 0, \qquad r = 16.$$

Die 32 möglichen Combinationen sind mit Weglassung der Zeichen R und R_1 folgende:

1	2	3	4	5	6	7	8
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×

9	10	11	12	13	14	15	16
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×

17	18	19	20	21	22	23	24
• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×

25	26	27	28	29	30	31	32
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×
× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	• ×	× •
• ×	× •	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •

Hierher gehörige Körper sind bis jetzt nur wenige bekannt, entsprechend:

8	8	16	16
CHO	COOH	CHO	COOH
H OH	H OH	HO H	HO H
H OH	H OH	H OH	H OH
HO H	HO H	HO H	HO H
H OH	H OH	H OH	H OH
H OH	H OH	H OH	H OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
α-Glucoheptose	α-Glucoheptonsäure	β-Glucoheptose	β-Glucoheptonsäure

B. *Dritte Classe:*

$N = 16, \quad N_a = 12, \quad N_i = 4, \quad r = 6.$

Ist $R = R_1$, so werden von den unter A. gegebenen Schemata folgende 16 identisch:

1 mit 2	13 mit 32	18 mit 25
3 „ 12	14 „ 31	19 „ 20
4 „ 11	15 „ 30	21 „ 28
5 „ 10	16 „ 29	22 „ 27
6 „ 9	17 „ 26	23 „ 24
7 „ 8		

Es bleiben demnach, wie auch die Rechnungsformeln ergeben, 16 Configurationen übrig, nämlich sechs active Paare und vier inactive Formen. Diese sind:

1	3	4	5	6	7	13	14
× •	• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •
× •	× •	• ×	• ×	× •	× •	• ×	× •
× •	× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×
× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×
× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	× •	• ×
inactiv	activ		activ		inactiv	activ	

15	16	17	18	19	21	22	23
• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •
× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×	× •	• ×
• ×	× •	× •	• ×	× •	• ×	× •	× •
× •	• ×	• ×	× •	× •	× •	• ×	• ×
× •	• ×	× •	• ×	• ×	× •	• ×	× •
activ		activ		inactiv	activ		inactiv

Von derartigen Configurationen sind folgende bestimmt:

7	16
COOH	COOH
HO \| H	HO \| H
HO \| H	H \| OH
H \| OH	HO \| H
HO \| H	H \| OH
HO \| H	H \| OH
COOH	COOH
α-Glucoheptan-pentoldisäure inactiv	β-Glucoheptan-pentoldisäure activ

Was die Methoden und Ueberlegungen zur Ortsbestimmung von H und OH betrifft, wie sie von E. Fischer für die Körper der Zuckergruppe ausgearbeitet worden sind, so gehören dieselben nicht in den Rahmen dieses Buches.

Kettenförmige asymmetrische Molecüle, welche eine doppelte Kohlenstoffbindung enthalten, müssen in Folge der durch dieselbe bedingten Cis-Trans-Isomerie für jede der beiden Formen die *d*- und *l*-Modification geben. Körper dieser Art können nach Walden[1]), welcher auf diese Verhältnisse aufmerksam machte, sein:

die rechtsdrehende Ricinölsäure Cis-Form:

$$\begin{array}{r} CH_3 . (CH_2)_5 . {}^*CH(OH) . CH_2 . CH \\ \| \\ COOH . (CH_2)_7 . C . H \end{array}$$

die rechtsdrehende Ricinelaïdinsäure Trans-Form:

$$\begin{array}{l} CH_3 . (CH_2)_5 . {}^*CH(OH) . CH_2 . CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H . C . (CH_2)_7 . COOH \end{array}$$

deren linksdrehende Antipoden noch unbekannt sind.

[1]) Walden, Ber. 27, III, 3476.

Asymmetrische Körper mit einer dreifachen Kohlenstoffbindung können nur ein Paar optischer Antipoden geben; so wird sich aus den beiden obigen Säuren eine einzige *d*-Ricinstearolsäure entsprechend der Formel:

$$CH_3 . (CH_2)_5 . {}^*CH(OH) . CH_2 . C \vdots C . (CH_2)_7 . COOH$$ [Goldsobel[1])]

erhalten lassen.

Ringförmige Molecüle. Diejenigen, welche nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, geben die *d*-, *l*- und *r*-Modification, wie bereits bei vielen solcher Körper, z. B. Methyl-, Aethyl- und Propylpiperidin, Limonen, Menthen, Camphen, Pinen u. a. nachgewiesen ist.

Cyclische Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen lassen das Auftreten von vier activen Isomeren, welche zwei antipodische Paare bilden, sowie von zwei Racemkörpern erwarten. Diese sechs Formen sind z. B. thatsächlich vorhanden bei den Camphersäuren, von welchen nach Aschan[2]) nur existiren: 1. die gewöhnliche *d*-, *l*- und *r*-Camphersäure, die maleïnoïde oder Cis-Form darstellend, 2. die *d*-, *l*- und *r*-Isocamphersäure, welcher die fumaroïde oder Cis-Trans-Form zukommt. Die Constitution der Camphersäure ist bekanntlich noch nicht endgültig festgestellt, die obigen Verhältnisse sprechen für das Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. (Die Bredt'sche Formel enthält zwei, diejenige von Tiemann und Semmler vier *C.)

Die gleichen Umstände scheinen auch bei einigen anderen cyclischen Körpern, wie z. B. Borneol, vorzuliegen, deren Constitution aber ebenfalls noch nicht sicher bekannt ist.

Weitere, die optischen Modificationen betreffende Verhältnisse finden sich in dem Capitel „Entstehung der activen Isomeren" behandelt.

B. Physikalische und chemische Eigenschaften der optischen Modificationen.

a) Verhalten der Antipoden.

17. Physikalische Eigenschaften. Von diesen können bei Antipoden nur diejenigen in verschiedener Weise auftreten, welchen der Gegensatz von + und — eigenthümlich ist. Dahin gehört ausser der optischen Rechts- und Linksdrehung und der Enantiomorphie der

[1]) Goldsobel, Ber. 27, III, S. 3121. — [2]) Aschan, ebend., S. 2001.

Krystalle noch die Pyroelektricität der letzteren. Das Erscheinen entgegengesetzt elektrischer Pole zeigt sich bei einer bestimmten Classe von Krystallen, erstens während des Erwärmens oder Abkühlens derselben, und zweitens bei Einwirkung einseitigen Druckes oder Zuges. Von solchen, welche fest oder gelöst zugleich optische Activität besitzen, haben folgende die Eigenschaft der Pyroelektricität erkennen lassen:

Hexagonales System: Quarz. — Kaliumlithiumsulfat. — Natriumlithiumsulfat. — Kaliumbromat. — Kaliumperjodat. — *d*-weinsaures Antimonyl-Strontium und Blei.

Tetragonales System: *d*-weinsaures Antimonyl-Baryum.

Monoklines System: *d*- und *l*-Weinsäure. — *d*-weinsaures Kalium, Ammonium, Strontium. — Rohrzucker. — Milchzucker. — *d*- und *l*-Carvoxim. — *d*- und *l*-Fenchonoxim. — *d*- und *l*-α-Carvonpentabromid.

Bezüglich des Weiteren über die Pyroelektricität der Krystalle sei auf die vorzügliche Darlegung dieser Verhältnisse in Liebisch's Grundriss der physikalischen Krystallographie, 1896, S. 462 bis 471 verwiesen.

Alle anderen physikalischen Eigenschaften sind dagegen bei den Antipoden völlig übereinstimmend. Wie Beobachtungen an zahlreichen Substanzen ergeben haben, ist dies der Fall in Bezug auf:

1. das specifische Gewicht,
2. Schmelzpunkt und Siedepunkt,
3. Löslichkeit [1]),
4. Lösungswärme [*d*- und *l*-Weinsäure, Berthelot und Jungfleisch [2]); *d*- und *l*-Inosit, Berthelot [3])],
5. Verbrennungswärme [nahe Uebereinstimmung gefunden bei *d*- und *l*-Camphersäure, Louguinine [4]); *d*- und *l*-Mannonsäurelacton, Fogh [4])],
6. Neutralisationswärme [nachgewiesen bei *d*- und *l*-Weinsäure gegenüber activen Basen, Jahn [5])],

[1]) Es existiren einige Angaben über ungleiche Löslichkeit von Antipoden. So soll *d*-Asparagin bei gewöhnlicher Temperatur etwas leichter löslich sein als *l*-Asparagin (Piutti, B. **19**, 1692). — Bei der Abkühlung einer heissen wässerigen Lösung von Racemcamphersäure beobachtete Jungfleisch (Bull. [2] **41**, 224) zuerst die Abscheidung von linksdrehenden, sodann unterhalb 40° von rechtsdrehenden Krystallen. In verdünnter Essigsäure soll die Löslichkeit noch ungleicher sein. — Es frägt sich, ob in solchen Fällen wirklich zusammengehörige Antipoden vorgelegen haben. — [2]) Berthelot u. Jungfleisch, C. r. **78**, 711. — [3]) Berthelot, ebend. **110**, 1244. — [4]) Louguinine, Fogh, siehe Stohmann, Zeitschr. physik. Chem. **6**, 334; **10**, 410. — [5]) H. Jahn, Wied. Ann. **43**, 306.

7. elektrisches Leitvermögen [*d*- und *l*-Weinsäure, Ostwald[1])],
8. Brechungsexponenten [constatirt bei *d*- und *l*-Terpenen und Derivaten (Wallach, Brühl)].

18. Verschiedenheit der Antipoden bei der Bindung derselben an eine active Substanz. Löslichkeitsverhältnisse. Wird die *d*- und *l*-Form eines Körpers in Verbindungen übergeführt, welche den ursprünglichen activen Complex noch enthalten und in denen kein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom zugetreten ist, so sind die beiden Producte vollständig übereinstimmend, selbstverständlich mit Ausnahme des entgegengesetzten Drehungsvermögens und der Enantiomorphie der Krystalle. Dies ist der Fall, wenn man die Antipoden einer Säure an anorganische oder inactive organische Basen bindet; die beiden Salze zeigen immer gleichen Krystallwassergehalt, gleiche Löslichkeit u. s. w.

Sowie aber die beiden entgegengesetzt drehenden Formen durch Verbindung mit einer activen Substanz in Producte übergeführt werden, welche neue asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, so treten wesentliche Verschiedenheiten in den Eigenschaften auf. Dies ist der Fall, wenn man eine *d*- und *l*-Säure an das nämliche Alkaloïd, oder eine *d*- und *l*-Base an die gleiche active Säure, z. B. *d*-Weinsäure bindet; die beiden betreffenden Salze zeigen dann besonders in der Löslichkeit Abweichungen. Der Grund hiervon liegt einfach in dem Umstande, dass, wenn eine rechts- und linksasymmetrische Gruppe

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_3\text{—C—}R_2 \\ | \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2\text{—C—}R_3 \\ | \end{array}$$

an den nämlichen asymmetrischen Complex

$$\begin{array}{c} | \\ R_4\text{—C—}R_5 \\ | \\ R_6 \end{array}$$

gebunden wird, die beiden entstehenden Körper:

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_3\text{—C—}R_2 \\ | \\ | \\ R_4\text{—C—}R_5 \\ | \\ R_6 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2\text{—C—}R_3 \\ | \\ | \\ R_4\text{—C—}R_5 \\ | \\ R_6 \end{array}$$

nicht mehr Spiegelbilder von einander sind.

Die ungleiche Löslichkeit zweier derartig isomerer Verbindungen scheint mit der Drehrichtung der activen Componenten in keinem Zusammenhange zu stehen. Wenn das nämliche Alkaloïd an verschiedene active Säuren gebunden wird, so giebt von den letzteren in den einen Fällen die *d*-Form, in anderen die *l*-Form das schwerer

[1]) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3, 371.

lösliche, zuerst ausfallende Salz. Ebenso verhält sich die *d*-Weinsäure gegenüber den Antipoden verschiedener Basen in ungleicher Weise. Dies ist aus folgenden Beobachtungen ersichtlich, welche grösstentheils einer von Winther [1]) gegebenen Tabelle entnommen sind. Die Zeichen (*W*) und (*A*) bedeuten die angewandten Lösungsmittel Wasser und Alkohol:

d-Cinchonicin	fällt	*l*-Weinsäure (*W*) [2]),
d-Cinchonin	„	*l*-Weinsäure (*W*) [3]),
d- „	„	*l*-Zimmtsäuredibromid (*A*) [4]),
d- „	„	*d*-Methoxylbernsteinsäure (*W*) [5]),
d- „	„	*d*-Mandelsäure (*W*) [6]),
d- „	„	*d*-Isopropylphenylglycolsäure (*A*) [7]),
d- „	„	*d*-Phenyl-α-brommilchsäure (*A*) [8]);
d-Conchinin	„	*d*-Zimmtsäuredibromid (*A*) [9]),
d-Chinicin	„	*d*-Weinsäure (*W*) [10]);
l-Chinin	„	*d*-Weinsäure (*W*) [11]),
l- „	„	*d*-Tropasäure (*W*) [12]),
l- „	„	*l*-Isopropylphenylglycolsäure (*A*) [13]);
l-Cinchonidin	„	*d*-Aethoxylbernsteinsäure (*W*) [14]),
l- „	„	*l*-Zimmtsäuredibromid (Benzol) [15]),
l- „	„	*l*-Allozimmtsäuredibromid (Benzol) [16]);
l-Strychnin	„	*d*-Pyroweinsäure (*W*) [17]),
l- „	„	*d*-Galactonsäure (*W*) [18]),
l- „	„	*d*-Dihydro-o-phtalsäure (*W*) [19]),
l- „	„	*d*-Zimmtsäuredichlorid (*A*) [20]),
l- „	„	*d*-Zimmtsäuredibromid (*A*) [21]),
l- „	„	*l*-Milchsäure (*W*) [22]),
l- „	„	*l*-Methoxylbernsteinsäure (*W*) [23]),
l- „	„	*l*-Propoxylbernsteinsäure (*W*) [24]);
l-Brucin	„	*d*-Weinsäure (*A*) [25]),
l- „	„	*d*-α-Oxybuttersäure (*W*) [26]),

1) Winther, B. **28**, 3020 (1895). — 2) Pasteur, C. r. **37**, 162. — 3) Ders., Ann. chim. phys. [3] **38**, 437. — 4) Erlenmeyer jun., L. A. **271**, 159; B. **26**, 1659; Liebermann, B. **26**, 1663; Hirsch, B. **27**, 883. — 5) Purdie u. Marshall, Chem. Soc. **63**, 217. — 6) Lewkowitsch, B. **16**, 1574, 2721. — 7) Fileti, Gazz. ch. **22**, II, 395; J. pr. Ch. [2] **46**, 560. — 8) Erlenmeyer jun., L. A. **271**, 159; B. **24**, 2830; **26**, 1659. — 9) Hirsch, B. **27**, 883. — 10) Pasteur, C. r. **37**, 162. — 11) Ders., Ann. chim. phys. [3] **38**, 437. — 12) Ladenburg u. Hundt, B. **22**, 2590. — 13) Fileti, Gazz. ch. **22**, II, 395; J. pr. Ch. [2] **46**, 560. — 14) Purdie u. Walker, Chem. Soc. **63**, 229. — 15) Hirsch, B. **27**, 883. — 16) Liebermann, B. **27**, 2042. — 17) Ladenburg, B. **28**, 1170. — 18) Fischer u. Hertz, B. **25**, 1257. — 19) Proost, B. **27**, 3185. — 20) Liebermann u. Finkenbeiner, B. **26**, 883; Finkenbeiner, B. **27**, 889. — 21) Loth. Meyer j., B. **25**, 3121; Liebermann, B. **26**, 245; Liebermann u. Hartmann, B. **26**, 829, 1665. — 22) Purdie u. Walker, Chem. Soc. **61**, 754. — 23), 24) Purdie u. Bolam, Chem. Soc. **67**, 944. — 25) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **38**, 437. — 26) Guye und Jordan, C. r. **120**, 562.

l-Brucin fällt *d*-α-β-Zimmtsäuredibromid (*A*)[1],
l- „ „ *d*-Phenyl-β-γ-dibrombuttersäure (*A*)[2],
l- „ „ *l*-Valeriansäure (*W*)[3];
d-Weinsäure „ *d*-α-Pipecolin (*W*)[4],
d- „ „ *d*-Aethylpiperidin (*W*)[5],
d- „ „ *d*-Coniin (*W*)[6],
d- „ „ *d*-Copellidin (*W*)[7],
d- „ „ *d*-Tetrahydrochinaldin (*W*)[8],
d- „ „ *l*-β-Pipecolin (*W*)[9],
d- „ „ *l*-Isocopellidin (*W*)[10],
d- „ „ *l*-Propylendiamin (*W*)[11],
d- „ „ *l*-1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin (*W*)[12].

In der obigen Liste finden sich 19 Fälle, in welchen Basen und Säuren von entgegengesetzter Drehrichtung sich zu dem schwerer löslichen Salze verbanden, und 17 Fälle, wo sie in gleicher Richtung drehen.

Bei den zwei Gruppen von isomeren China-Alkaloïden scheint deren Zusammensetzung eine Rolle zu spielen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, in welcher die Modification einiger Säuren angegeben ist, die mit der Base das schwerer lösliche Salz liefern:

	Basen $C_{19}H_{22}N_2O$			Basen $C_{20}H_{24}N_2O_2$		
	Cinchonin	Cinchonicin	Cinchonidin	Chinicin	Conchinin	Chinin
Weinsäure	*l*	*l*	—	*d*	—	*d*
Phenyldibrompropionsäure	*l*	—	*l*	—	*d*	—
Isopropylphenylglycolsäure	*d*	—	—	—	—	*l*
Methoxylbernsteinsäure	*d*	—	*d*	—	—	—

Hieraus dürfte hervorgehen, dass 1. die Basen jeder Gruppe sich gegen die nämliche Säure in gleicher Weise verhalten, und 2., dass die beiden Gruppen in ihrer Wirkung entgegengesetzt sind; wenn die eine die *d*-Form einer Säure bindet, nimmt die andere die *l*-Form auf. Zur sicheren Begründung dieser Regel gehört indess noch eine grössere Zahl von Beobachtungen.

Von Ch. Winther[13]) ist eine Hypothese der Spaltung der Racemkörper durch active Basen aufgestellt worden, welche die Configuration

[1]) Hirsch, B. 27, 883. — [2]) Loth. Meyer j. u. Stein, B. 27, 890. — [3]) Schütz u. Marckwald, B. 29, 52. — [4]) Ladenburg, L. A. 247, 64. — [5]) Ders., ebend., S. 71. — [6]) Ders., ebend., S. 85. — [7]) Levy u. Wolffenstein, B. 28, 2270. — [8]) Ladenburg, B. 27, 76. — [9]) Ders., ebend., S. 75. — [10]) Levy u. Wolffenstein, B. 28, 2270. — [11]) Baumann, B. 28, 1179. — [12]) Bamberger, B. 23, 291. — [13]) Winther, B. 28, 3000.

der Molecüle in Betracht zieht. Auf dieselbe kann hier nur verwiesen werden.

Ueber die Benutzung der ungleichen Löslichkeit der Salze activer Basen und Säuren zur Spaltung der Racemformen der letzteren siehe §. 33.

19. Physiologische Unterschiede zwischen den Antipoden. Solche haben sich durch folgende Erscheinungen zu erkennen gegeben:

1. Dem Vermögen gewisser organisirter Fermente, bei ihrem Wachsthum in der Lösung von Racemkörpern den einen activen Componenten der letzteren zum Verschwinden zu bringen, während der andere übrig bleibt.

Es sind besonders eine Anzahl von Schimmelpilzen, wie Penicillium glaucum, Mucor Mucedo, Aspergillus fumigatus u. a., ferner die verschiedenen Hefearten, und endlich einige Schizomyceten (Bacterium termo, Bacillus ethaceticus u. a.), welche diese Wirkung besitzen. Die erste Beobachtung hierüber wurde 1860 von Pasteur[1]) gemacht, indem derselbe fand, dass, wenn man in eine Lösung von traubensaurem Ammonium Sporen von Penicillium glaucum nebst kleinen Mengen von Nährsalzen (Kaliumphosphat nebst Magnesiumsulfat) bringt, die anfangs inactive Flüssigkeit während der Entwickelung des Pilzes immer stärkere Linksdrehung annimmt, und schliesslich keine Rechtsweinsäure mehr in derselben vorhanden ist. Später beobachtete man, dass viele andere Racemkörper bei der Berührung mit Pilzen auf gleiche Weise sich verhielten, und somit aus denselben entweder der rechtsdrehende oder in anderen Fällen der linksdrehende Bestandtheil gewonnen werden konnte. So gelang auf diese Weise die Activirung einer Anzahl racemischer Säuren, wie Milchsäure, Asparaginsäure, Mandelsäure u. s. w., sogar haloïdhaltiger, nämlich des Zimmtsäuredichlorids, ferner mancher Alkohole, wie Methyläthylcarbinol, Methylpropylcarbinol, Propylenglycol u. s. w. (s. §. 34). Bei manchen Substanzen zeigte sich dagegen, dass sie die Entwickelung der Pilze nicht zulassen und im inactiven Zustande verbleiben.

Die näheren Angaben über die bei solchen Versuchen anzuwendenden Methoden, sowie die Beschreibung der Pilze finden sich in §. 34.

In Folgendem handelt es sich zunächst um die Frage, ob hinsichtlich der Wirkungsweise der Pilze bestimmte Regelmässigkeiten aufgetreten sind? Hierbei ist indess bezüglich der vorhandenen Beobachtungen zum Voraus zu bemerken, dass viele derselben aus Zeiten herrühren, in welchen die Methoden der Reincultur der Pilze noch wenig ausgearbeitet waren und dass ohne Zweifel manche Versuche mit unreinem Material angestellt wurden. Die Resultate dürfen daher nicht überall als gesichert gelten.

[1]) Pasteur, C. r. 51, 298.

Was die **Schimmelpilze** betrifft, so besitzen die verschiedenen Arten derselben keine bestimmte auswählende Wirkung auf die optischen Antipoden. Es hat sich vielmehr gezeigt, dass der nämliche Pilz von den einen Racemsubstanzen die Rechts-, von anderen die Links-Modification unangegriffen lässt. So wurden z. B. mit Hülfe von Penicillium glaucum folgende active Formen aus den Racemkörpern gewonnen [1]):

d-Methyläthylcarbincarbinol,
d-Aethylidenmilchsäure,
d-Aethoxylbernsteinsäure,
d-Mandelsäure,
d-Asparaginsäure [2]),
d-Leucin [3]),
l-Methyläthylcarbinol,
l-Methylpropylcarbinol,
l-Methylbutylcarbinol,
l-Aethylpropylcarbinol,
l-Weinsäure,
l-Mannonsäurelacton,
l-Glutaminsäure [4]),
l-Glycerinsäure.

Wie man sieht, erstreckt sich die zerstörende Wirkung des Pilzes sowohl bei den Säuren wie Alkoholen bald auf die eine, bald auf die andere Modification.

Es giebt einige Fälle, wo man aus dem Racemkörper durch gewisse Pilze den rechtsdrehenden Bestandtheil, durch andere Pilze den linksdrehenden gewinnen kann. So wird nicht angegriffen:

d-Mandelsäure	durch	Penicillium glaucum, Mucor Mucedo, Bacterium Termo,
l- „	„	Saccharomyces ellipsoïdeus und einen nicht näher bekannten Schizomyceten (Vibrio) (Lewkowitsch, B. **15**, 1505; **16**, 1568),
d-Glycerinsäure [5])	„	Bacillus ethaceticus (Frankland u. Frew, Chem. Soc. **59**, 101),
l- „	„	Penicillium glaucum (Lewkowitsch, B. **16**, 2720),
d-Weinsäure	„	einen nicht näher bekannten Schizomyceten, Vibrio? (Lewkowitsch, B. **16**, 1572),
l- „	„	Penicillium glaucum (Pasteur, Le Bel).

[1]) Die Literatur über diese Angaben findet sich in §. 34 (Spaltung der Racemkörper vermittelst Pilzen). — [2]) Es wurde nicht angegriffen die in salzsaurer Lösung linksdrehende Modification, welche in Wasser gelöst rechts dreht. — [3]) Erhalten wurde die in salzsaurer Lösung linksdrehende Form, welche in wässeriger Lösung rechts dreht. — [4]) Es blieb übrig die in salzsaurer Lösung linksdrehende Modification, welche in Wasser gelöst ebenfalls Linksdrehung besitzt. — [5]) Das angewandte racemische Calciumglycerat hinterliess linksdrehendes Salz, welches rechtsdrehender freier Glycerinsäure entspricht.

Ueber die Wirkung der Hefe (Saccharomyces ellipsoïdeus, cerevisiae, Pastorianus, Marxianus u. s. w.) auf die verschiedenen Zuckerarten haben Untersuchungen von E. Fischer wichtige Aufschlüsse geliefert. Es hat sich erstens ergeben, dass von zwei Antipoden immer nur einer der Gährung unterliegt, während der andere unverändert bleibt. So werden:

vergährt:	nicht vergährt:
d (+) Glucose,	*l* (—) Glucose [1]),
d (+) Mannose,	*l* (—) Mannose [2]),
d (+) Galactose,	*l* (—) Galactose [3]),
d (—) Fructose,	*l* (+) Fructose [4]).

Zweitens zeigte sich bei isomeren Zuckerarten, welche gleiche Drehungsrichtung besitzen, dass die Configuration der Molecüle auf das Verhalten gegen Hefe von Einfluss ist. So wurden von E. Fischer und Thierfelder [5]) folgende Unterschiede aufgefunden:

leicht vergährbar		schwerer vergährbar	nicht vergährbar
d-Glucose	*d*-Mannose	*d*-Galactose	*d*-Talose
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H
HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH
CHO	CHO	CHO	CHO

2. Nicht organisirte Fermente — Enzyme — zeigen in ihrem Spaltungsvermögen für Glucoside ganz ähnliche Erscheinungen wie die Hefe. So haben Versuche von E. Fischer [6]) ergeben, dass die Hydrolyse der zwei configurationsverschiedenen (*α*- und *β*-) Isomeren des *d*- und *l*-Methylglucosids abhängig sein kann: 1. von der Natur des Enzyms, 2. von der Configuration des Glucosids, 3. von der Drehungsrichtung der activen Gruppe. Man hat folgende Verhältnisse:

	Emulsin	Invertin
α-Methyl, *d*-Glucosid	spaltet nicht	spaltet
α- „ *l*- „	spaltet nicht	spaltet nicht
β- „ *d*- „	spaltet	spaltet nicht
β- „ *l*- „	spaltet nicht	—

Was schliesslich die Erklärung der Wirkung der reinen Enzyme, sowie der Enzyme enthaltenden Pilze betrifft, so dürfte es

[1]) Fischer, B. 23, 2621; 27, 2031. — [2]) Ders., B. 23, 382. — [3]) Ders., B. 25, 1259. — [4]) Ders., B. 23, 389. — [5]) Fischer u. Thierfelder, B. 27, II, 2035. — [6]) Fischer, B. 27, 2985, 3479; 28, 1429.

kaum einem Zweifel unterworfen sein, dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie z. B. beim Zusammenbringen racemischer Säuren mit einem Alkaloïd auftreten. Die Enzyme stellen, wie alle eiweissartigen Körper, asymmetrische, mit Drehungsvermögen begabte Molecüle dar, und werden sich daher erstens gegen die optischen Antipoden in verschiedener Weise verhalten. Pasteur[1]) hat hierfür schon vor langer Zeit ein Bild gebraucht, indem er bemerkt, dass, wenn eine rechte und eine linke Schraube durch Holzstücke dringen, deren Fasern gerade Richtung besitzen (inactive Substanz), zwei Systeme derselben Art entstehen; dass dies aber nicht mehr der Fall ist, sowie die Fasern des Holzes selbst schraubenförmig, und zwar in beiden Stücken im entgegengesetzten Sinne angeordnet sind. — Was zweitens das ungleiche Verhalten configurationsverschiedener Molecüle betrifft, so scheint es, dass die Hefezellen mit ihrem asymmetrisch geformten Agens nur diejenigen Zuckerarten angreifen und vergähren, deren Geometrie nicht zu weit von derjenigen des Traubenzuckers abweicht [Fischer und Thierfelder[2])]. Ebenso kann man sich bezüglich der Wirkung der Enzyme auf die Glucoside vorstellen, dass nur bei ähnlichem geometrischen Bau diejenige Annäherung der Molecüle stattfindet, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist. Es müssen nach einem von E. Fischer[3]) gebrauchten Bilde die beiden Körper wie Schloss und Schlüssel zu einander passen. — Was aus den von einem organisirten Fermente aufgenommenen activen Substanzen wird, ist bis jetzt nur bei einigen Gährungsvorgängen bekannt, in allen anderen Fällen liegen noch keine Beobachtungen vor.

3. Weitere physiologische Unterschiede zwischen optischen Antipoden sind in vereinzelten Fällen beobachtet worden in Bezug auf Giftigkeit und ferner den Geschmack.

Eine verschieden starke Giftigkeit zwischen *d*- und *l*-Weinsäure hat Chabrié[4]) aufgefunden, indem er Lösungen, welche auf 1 Thl. Säure 5 bis 6 Thle. Wasser enthielten, in das Peritoneum von Meerschweinchen injicirte und die Zeit des eingetretenen Todes bestimmte. Aus den Versuchen, die auch auf die beiden inactiven Weinsäuremodificationen ausgedehnt wurden, ergab sich, dass, auf ein gleiches Gewicht Thier bezogen, die Stärke der Giftigkeit sich wie folgende Zahlen verhält:

Links-Weinsäure	31
Rechts-Weinsäure	14
Traubensäure	8
Mesoweinsäure	6

[1]) Pasteur, Dissymetrie moléculaire. Leç. de Ch. 1860, p. 43. Uebersetzung von Ladenburg, S. 30. — [2]) Fischer und Thierfelder, B. 27, II, 2036. — [3]) E. Fischer, B. 27, III, 2992. — [4]) Chabrié, C. r. 116, 1410.

Hiernach würde die Links-Weinsäure ein ungefähr doppelt so starkes Gift sein als die Rechts-Säure.

Bei Coniin findet nach Ladenburg[1]) kein Unterschied in der Giftigkeit statt zwischen der natürlichen rechtsdrehenden Base und dem synthetisch dargestellten racemischen α-Propylpiperidin.

Eine Verschiedenheit im Geschmack wurde bei *d*- und *l*-Asparagin beobachtet. Piutti[2]) hatte beim Verdunsten einer wässerigen Lösung von 20 kg aus Wickenkeimlingen gewonnenen Asparagins gleichzeitige Abscheidung enantiomorpher Krystalle erhalten, welche, mechanisch von einander gesondert, sich durch entgegengesetztes, gleich starkes Drehungsvermögen unterschieden, und ferner dadurch, dass die rechtsactiven einen süssen Geschmack zeigten, während die linksactiven wie das gewöhnliche Asparagin fade schmeckend waren. Bei den aus beiden Formen dargestellten Derivaten, wie *d*- und *l*-Asparaginsäure, trat eine Geschmacksverschiedenheit nicht mehr auf. Für die Annahme, dass die zwei Asparagine wirklich zusammengehörige Antipoden sind, spricht ihre gleich grosse specifische Drehung. — Ein zweites Beispiel bietet die Glutaminsäure, deren *d*-Form einen specifischen Geschmack besitzt, während die *l*-Form geschmacklos ist [Menozzi und Appiani[3])]. — Pasteur[4]) hat die Vermuthung ausgesprochen, es könne der verschiedene Geschmack dadurch erzeugt werden, dass die Nerven selbst aus asymmetrischen Substanzen bestehen, und somit eine ähnliche Wirkung wie bei den Fermenten vorliegt.

b) Eigenschaften der Racemkörper und Unterschiede derselben von den activen Modificationen.

Die auf verschiedenen Wegen (siehe §. 27 bis 33) entstehenden inactiven Racemkörper können theils bestimmte chemische Verbindungen (Zeichen *r*), theils mechanische Gemenge [Zeichen *dl*[5])] der activen Antipoden sein. In beiden Fällen sind sie stets in die letzteren spaltbar.

Zur Charakterisirung der Racemkörper lassen sich folgende Verhältnisse in Betracht ziehen, welche erstens die Unterschiede derselben von den activen Modificationen zeigen, und zweitens in gegebenen Fällen zu beurtheilen erlauben, ob eine Verbindung oder Mischung der Antipoden vorliegt.

[1]) Ladenburg, L. A. **247**, 83. — [2]) Piutti, B. **19**, 1691; Gazz. chim. **17**, 126, 182. — [3]) Menozzi u. Appiani, Acc. d. Lincei 1893, II, 421. — [4]) Pasteur, C. r. **103**, 138. — [5]) Nach dem Vorschlage von E. Fischer, B. **28**, 1153.

1. Krystallisirbare Racemkörper.

20. Moleculargewicht. Der Nachweis, dass eine Racemverbindung das doppelte Moleculargewicht der Antipoden hat, wurde zunächst auf kryoskopischem Wege zu liefern versucht, jedoch ohne Erfolg. Es zeigte sich stets, dass gleich concentrirte Lösungen der activen und inactiven Formen die nämliche Gefrierpunktserniedrigung geben, somit die Racemverbindungen im gelösten Zustande in ihre Componenten zerfallen sind. Dies wurde zuerst von Raoult [1]) bei Traubensäure und Weinsäure (unter 5 Thle. auf 100 Thle. Wasser), sowie deren Natriumammoniumsalzen beobachtet, und später noch in anderen Fällen, wie bei den Dimethylestern der Diacetyltraubensäure und Diacetylweinsäure [Pulfrich [2])], Isonitrosodipenten und Isonitrosolimonen, gelöst in Eisessig [Wallach [3])]. Die Identität gleich verdünnter Lösungen von Traubensäure mit *d*- und *l*-Weinsäure ergab sich ferner aus der Uebereinstimmung des specifischen Gewichtes [Perkin [4]), Marchlewski [5])], des elektrischen Leitvermögens [Ostwald [6])] und der magnetischen Drehung [Perkin [7])].

Ebenso wenig hat die Dampfdichtebestimmung zum Ziele geführt. Anschütz [8]) fand, dass traubensaures und *d*-weinsaures Diäthyl im Dampfzustande die gleiche Dichte besitzen, es muss somit die erstere Substanz, falls sie in flüssiger Form eine Racemverbindung darstellt, sich in die beiden Weinsäureester dissociirt haben. Bei dem festen traubensauren Dimethyl, dessen Schmelzpunkt (85°) erheblich von demjenigen des Weinsäureesters (45°) abweicht, scheint der Zerfall schon bei der Siedetemperatur (158° bei 11,5 mm Druck) einzutreten, indem die letztere für beide Körper die gleiche ist.

I. Traube [9]) kommt in Folge der Thatsache, dass die Dichten der traubensauren und der weinsauren Diäthylester im flüssigen Zustande mit einander übereinstimmen, und mit Hülfe der von ihm angegebenen Atomconstanten [10]) zu der Annahme, dass die Molecüle aller drei Körper einfach sind, somit das flüssige traubensaure Aethyl ein Gemenge der beiden Weinsäureester ist.

Auf demselben Wege zieht I. Traube aus den Dichten der krystallisirten Traubensäure und Weinsäure den Schluss, dass beide Körper das gleiche Moleculargewicht besitzen, welches der Formel $(C_4H_6O_6)_2$ entspricht. Der Vorgang bei der Umwandlung der festen Traubensäure oder deren Salze in das Gemenge der Tartrate (siehe §. 27) würde daher nicht durch $d + l = dl$, sondern $dd + ll = 2\,dl$ darzustellen sein.

[1]) Raoult, Z. phys. Ch. **1**, 186. — [2]) Pulfrich, siehe Anschütz, L. A. **247**, 121. — [3]) Wallach, L. A. **246**, 231. — [4]) Perkin, Chem. Soc. **52**, 362. — [5]) Marchlewski, B. **25**, 1556. — [6]) Ostwald, Z. phys. Ch. **3**, 371. — [7]) Perkin, a. a. O. — [8]) Anschütz, B. **18**, 1397. — [9]) Isidor Traube, B. **29**, 1394. — [10]) Ders., B. **28**, 2724, 2728, 2924; **29**, 1023.

21. Krystallform und Krystallwassergehalt. Bei der Vereinigung der enantiomorphen Antipoden zu einer Racemverbindung können folgende Fälle auftreten:

1. Es entsteht ein Körper von anderer Zusammensetzung durch Aufnahme oder Abgabe von Krystallwasser. Damit ist selbstverständlich auch eine Aenderung der Krystallform verbunden, z. B. [1]):

	Weinsäure und Traubensäure	Krystallgruppe:
activ	$C_4H_6O_6$	monoklin-hemimorph
racem.	$C_4H_6O_6 + H_2O$	triklin-holoëdrisch

	Natriumammoniumtartrat und -racemat	
activ	$Na . NH_4 . C_4H_4O_6 + 4H_2O$	rhombisch-hemiëdrisch
racem.	$Na . NH_4 . C_4H_4O_6 + H_2O$	monoklin-holoëdrisch.

2. Die Zusammensetzung bleibt die nämliche. Auch dann gehören, wie die Erfahrung gezeigt hat, die Krystalle der Racemverbindung stets einer anderen Krystallgruppe an, als diejenigen der activen Formen, z. B.:

	Natriumtartrat und -racemat	Krystallgruppe:
activ	$Na_2 . C_4H_4O_6 + 2H_2O$	rhombisch-hemiëdrisch
racem.	$Na_2 . C_4H_4O_6 + 2H_2O$	monoklin-holoëdrisch

	Carvontetrabromid	
activ	$C_{10}H_{14}Br_4O$	rhombisch-hemiëdrisch
racem.	$C_{10}H_{14}Br_4O$	monoklin-holoëdrisch.

Wie es scheint, kann in seltenen Fällen auch das Krystallsystem erhalten bleiben, und nur die Gruppe wechseln, z. B.:

	Kaliumantimonyltartrat und -racemat	Krystallgruppe:
activ	$K . SbO . C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$	rhombisch-hemiëdrisch
racem.	$K . SbO . C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$	rhombisch-holoëdrisch.

Während die activen Antipoden stets einer der in §. 5 charakterisirten 11 Krystallgruppen angehören, treten dagegen die Racemverbindungen immer in einer der übrigen 21 von den im Ganzen bestehenden 32 Krystallgruppen auf, bei welchen das Erscheinen gewendeter Formen ausgeschlossen ist.

In dieser Verschiedenheit liegt das hauptsächlichste Kennzeichen der wahren Racemverbindungen.

Der Krystallwassergehalt der Racemverbindungen kann im Vergleich mit demjenigen der activen Formen entweder grösser oder kleiner oder auch übereinstimmend sein. Es besteht daher in dieser Beziehung keine Regel, z. B.:

[1]) Die Angaben sind entnommen aus: Rammelsberg, Handbuch der krystallogr. u. phys. Chemie, Bd. II (1882) u. Liebisch, Grundriss d. phys. Kryst. (1896).

			racem.	activ
Weinsäure und Traubensäure,	$C_4H_6O_6$	+	H_2O	—
Ammoniumtartrat und -racemat,	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	+	$2\,H_2O$	—
Kalium " " "	$K_2 . C_4H_4O_6$	+	$2\,H_2O$	$^1/_2\,H_2O$
Mannonsaurer Kalk,	$Ca . (C_6H_{11}O_7)$	+	—	$2\,H_2O$ [1])
Thalliumtartrat und -racemat,	$Tl_2 . C_4H_4O_6$	+	—	$^1/_2\,H_2O$
$Na . NH_4$ " " "	$Na . NH_4 . C_4H_4O_6$	+	H_2O	$4\,H_2O$
Strontiumglycerat	$Sr(C_3H_5O_4)$	+	$^1/_2\,H_2O$	$3\,H_2O$ [2])
Baryum	$Ba . (C_3H_5O_4)$	+	$^1/_2\,H_2O$	$2\,H_2O$ [2])
Natriumtartrat und -racemat,	$Na_2 . C_4H_4O_6$	+	$2\,H_2O$	$2\,H_2O$
K . Li " " "	$K . Li . C_4H_4O_6$	+	H_2O	H_2O
K . SbO " " "	$K . SbO . C_4H_4O_6$	+	$^1/_2\,H_2O$	$^1/_2\,H_2O$.

22. Dichte. Für eine Anzahl krystallisirter Körper sind die specifischen Gewichte der activen Isomeren, sowie der Racemform theils von Liebisch [3]), theils von Walden [4]) bestimmt worden. Die Beobachtungen haben ergeben, dass die Dichte der *d*- und *l*-Modification, welche für beide stets übereinstimmend gefunden wurde, in den meisten Fällen kleiner ist als diejenige der Racemform, dass aber auch das umgekehrte Verhalten auftreten kann, sowie endlich eine völlige Unveränderlichkeit. In der folgenden Tabelle, welche diese drei Classen von Fällen enthält, ist noch die procentische Zu- oder Abnahme der Dichte beim Uebergang aus der activen in die inactive Form angegeben. Die Beobachtungen von Walden stellen die Werthe d_4^{20} dar:

	Active Formen	Racemform	Aenderung in Proc.	Beob.
Weinsäure, wasserfreie Traubensäure	1,759	1,788	+ 1,7	L.
" " "	1,755	1,778 [5])	+ 1,3	W. P.[5])
Aepfelsäure	1,595	1,601	+ 0,4	W.
Camphersäure	1,188	1,228	+ 3,4	W.
Isocamphersäure	1,243	1,249	+ 0,5	W.
Limonen(dipenten)tetrabromid	2,134	2,225	+ 4,3	L.
Carvoxim	1,108	1,126	+ 1,6	L.
Fenchonoxim	1,117	1,142	+ 2,2	L.
β-Isofenchonoxim	1,134	1,180	+ 4,1	L.
Carvontetrabromid aus Carvon	2,2428	2,2495	+ 0,3	L.
Sobrerol	1,128	1,131	+ 0,3	L.
Chlorbernsteinsäure	1,687	1,679	— 0,5	W.
Brombernsteinsäure	2,093	2,073	— 1,0	W.
Glutaminsäure	1,538	1,511	— 1,8	W.
Mandelsäure	1,341	1,300	— 3,1	W.
Carvontribromid aus Hydrocarvon	1,958	1,958	0	L.

[1]) E. Fischer, B. **23**, 378. — [2]) Frankland u. Appleyard, Chem. Soc. **63**, 310. — Die Li-, Mg-, Ca-, Zn- und Cd-Salze der activen und racemischen Glycerinsäure unterscheiden sich im Krystallwassergehalt nicht. — [3]) Liebisch, siehe Wallach, L. A. **286**, 139 (1895). — [4]) Walden, B. **29**, 1692 (1896). — [5]) Perkin, Chem. Soc. **51**, 366.

In denjenigen Fällen, wo die Dichte der Racemkörper grösser oder kleiner ist, als diejenige der activen Componenten, ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die ersteren wahre chemische Verbindungen darstellen. Würden sie blosse mechanische Gemenge sein, so wäre das gleiche Verhalten zu erwarten, wie bei isomorphen Gemischen, deren Dichte sich bekanntlich als additive Eigenschaft erwiesen hat, d. h. es müsste, da die Dichte der beiden activen Isomeren die gleiche ist, auch diejenige des Racemkörpers damit übereinstimmen. Eine eingetretene Contraction oder Dilatation deutet dagegen auf chemische Vereinigung.

23. Löslichkeit. Soweit bis jetzt die Beobachtungen ergeben haben, sind die Racemverbindungen in der Regel schwerer löslich, als die activen Formen. Zahlenangaben finden sich z. B. für folgende Körper:

100 Thle. Lösungsmittel nehmen bei t^0 auf:

	t^0	Active Formen	Racemform	Beobachter
Weinsäure und wasserfreie Traubensäure in Wasser	0°	115,0 Thl.	8,2 Thl.	Leidié, C. r. 95, 87.
	20	139,4 „	17,0 „	
	40	176,0 „	37,0 „	
	60	217,6 „	64,5 „	
	80	273,3 „	98,1 „	
	100	343,5 „	137,8 „	
Glycerinsaure Salze (wasserfrei) in Wasser: $Mg(C_3H_5O_4)_2$	20	43,05 „	22,78 „	Frankland u. Appleyard, Chem. Soc. 63, 310.
Ca „	20	9,32 „	3,85 „	
Ba „	20	50,15 „	6,60 „	
Zn „	20	39,03 „	3,87 „	
Cd „	20	85,00 „	4,43 „	
Methoxylbernsteinsaures Kalium, Wasser	16	*d* 14,4, *l* 13,9	3,0 „	Purdie und Walker, Chem. Soc. 63, 222, 233.
Methoxylbernsteinsaures Calcium, Wasser	14	5,41 „	0,46 „	
Aethoxylbernsteinsaures Calcium, Wasser	15	4,15 „	0,63 „	
Gulons. Kalk in Wasser	15	5,8 „	1,6 „	E. Fischer, B. 25, 1028.
Galactonsaurer Kalk in Wasser	100	50 „	2,2-2,5 „	E. Fischer u. Hertz, B. 25, 1253.
Leucin in Wasser	—	2,44 „	0,98 „	Walden, B. 29, 1702.
Inosit in Wasser	—	ca. 50 „	4,56 „	Walden, B. 29, 1702.
Camphersäure in Wasser	20	6,96[1] „	0,239[2] „	[1]) Jungfleisch. [2]) Aschan.
„ „ Alkohol	15	112 „	33 „	Nach Beilstein, Org. Ch.
Isocamphersäure in Wasser	20	0,347 „	0,203 „	Aschan, Stud. Camphergruppe.
Camphoronsäure i. Wasser	20	16,8 „	3,72 „	Aschan, B. 28, 16.
Isopropylphenylglycolsäure in Alkohol	13	47,4 „	21,6 „	Fileti, J. pr. Chem. [2] 46, 561.

Die geringere Löslichkeit der Racemverbindungen hat sich in manchen Fällen dadurch zu erkennen gegeben, dass sofort ein krystallinischer Niederschlag entsteht, sowie man concentrirte Lösungen der activen Formen mit einander mischt. Dies tritt z. B. ein bei concentrirten wässerigen Lösungen der Weinsäuren [Pasteur[1])], alkoholischen Lösungen der Camphersäuren [Chautard[2])], sodann bei manchen Derivaten der Limonene, wie den Nitrosochloriden, Nitrosaten, Hydrochlornitrolbenzylaminen, Hydrochlornitrolaniliden, gelöst in Alkohol [Wallach[3])], und den α-Nitrolpiperididen, gelöst in Petroläther [Wallach[4])]. Ebenso krystallisirt aus der Mischung methylalkoholischer Lösungen von *d*- und *l*-weinsaurem Dimethyl alsbald der schwerer lösliche traubensaure Ester [Anschütz[5])].

Die Regel von der schwereren Löslichkeit der Racemverbindungen ist jedoch nicht ohne Ausnahme. So sind die beiden activen α-Limonen-Benzoylnitrosochloride in Essigäther schwerer löslich, als die krystallisirbare Dipentenverbindung [Wallach[6])]. — Von den activen Mandelsäuren lösen sich 8,64, von der racemischen Säure 15,97 Thle. in 100 Thln. Wasser bei 20° [Lewkowitsch[7])]. — Von *l*-valeriansaurem Silber lösen 100 Thle. Wasser von 20° nur 0,084, von dem racemischen Salz 1,182 Thle. [Schütz u. Marckwald[8])]. — *d*- und *l*-diacetylweinsaures Dimethyl sind in Benzol schwerer löslich, als der diacetyltraubensaure Ester [Anschütz[9])]. — *d*- und *l*-camphoronsaures Baryum bilden schwer lösliche Niederschläge, während das *r*-Salz in Wasser leicht löslich ist [Aschan[10])]. — Fast völlige Uebereinstimmung der Löslichkeit findet bei *d*- und *r*-Coniin statt, indem 100 Thle. Wasser von dem ersteren 1,80, von dem letzteren 1,93 Thle. bei 19,5° aufnehmen [Ladenburg[11])].

Die Löslichkeitsverhältnisse der Racemverbindungen können übrigens durch den Umstand modificirt werden, dass die letzteren selbst in einer gesättigten Lösung nicht mehr unverändert enthalten sind, sondern sich theilweise in die Antipoden gespalten haben. Dies wurde, wie schon erwähnt, bei der Traubensäure nachgewiesen, und ferner bei dem Natriumammoniumsalz derselben, welches in concentrirter wässeriger Lösung sogar vollständig in die beiden Tartrate zerfallen sein kann. Siehe ferner §. 27 Umwandlungstemperatur.

24. Schmelzpunkt. — Die Bestimmungen des Schmelzpunktes der activen und racemischen Formen vieler krystallisirbarer Substanzen haben bezüglich dieser Eigenschaft keine Regelmässigkeit ergeben. In

[1]) Pasteur, Rech. s. l. Dissym. mol. Leç. d. Ch. 1860, p. 23. Ladenburg, S. 15. — [2]) Chautard, C. r. 56, 698. — [3]) Wallach, L. A. 270, 195. — [4]) Ders., L. A. 252, 125. — [5]) Anschütz, B. 18, 1398. — [6]) Wallach, L. A. 270, 177. — [7]) Lewkowitsch, B. 16, 1566. — [8]) Schütz u. Marckwald, B. 29, 58. — [9]) Anschütz, L. A. 247, 116. — [10]) Aschan, B. 28, 16. — [11]) Ladenburg, B. 28, 165.

den einen Fällen ist der Schmelzpunkt der Racemverbindung höher als derjenige der activen Componenten, in anderen zeigt sich das umgekehrte Verhalten, und endlich kann auch völlige Gleichheit auftreten. Wie aus den nachstehenden Tabellen ersichtlich, gehören in jede dieser drei Classen ganz verschiedenartige Körper:

	Active Formen	Racemform	Diff.	Beobachter
A. Schmelzpunkt bei der Racemform höher als bei den activen Formen.				
Weins., Traubens. + H_2O .	170°	204°	34°	Walden, B. 29, 1701.
Aepfelsäure	100	130,5	30,5	„ „ „ 1698.
Weins. u. traubens. Dimethyl	45	85	40	Anschütz, B. 18, 1397.
Methoxylbernsteinsäure . .	89	108	19	Purdie u. Marshall, Ch. Soc. 63, 217.
Isopropylphenylglycolsäure	153,5	156,5	3	Fileti, Gazz. ch. 22, II, 395.
Galactonsäurelacton	90—92 [1])	122—125 [2])	33	[1]) Schnelle u. T., L. A. 271, 83. — [2]) Fischer, B. 25, 1247.
Mannit	163,5	168	4,5	E. Fischer, B. 23, 370, 383.
Mannoheptit	187	203	16	Smith, L. A. 272, 189.
Mannonsäurephenylhydrazid	215	230	15	E. Fischer, B. 23, 378.
Mannoheptonsäurephenylhydrazid	220	225	5	Smith, L. A. 272, 185, 186.
Mannoheptosephenylosazon	203	210	8	„ „ „ „ 187, 188.
Galactosephenylosazon . .	195	206	11	E. Fischer, B. 25, 1256.
Gulonsäurephenylhydrazid .	148	154	6	„ „ „ „ 1029.
Camphersäure	187	202	15	Walden, B. 29, 1700.
Isocamphersäure	171,5	190,5	19	„ „ „ 1701.
Limonentetrabromid . . .	105	124	19	Wallach, B. 24, 1559.
„ -α-Nitrolpiperidid .	94	154	60	„ „ „ „
„ -β-Nitrolpiperidid .	110	152	42	„ „ „ „
„ -α-Nitrolanilid . .	113	126	13	„ „ „ „
„ -Carvoxim	72	93	21	„ „ „ „
„ -Hydrochlornitrolanilid	117,5	140	22,5	Wallach, L. A. 270, 194.
„ -α-Nitrolbenzylamin	92,5	109,5	17	„ „ „ „ 192.
„ -Hydrochlornitrolbenzylamin . . .	103,5	150	46,5	„ „ „ „ „
Fenchon-β-Isoxim	137	160,5	23,5	„ „ „ 272, 108.
Fenchylphenylsulfoharnstoff	152,5	169,5	17	„ „ „ „ „
β-Carvonpentabromid . . .	86,5	97	10,5	„ „ „ 286, 123.
Caronsemicarbazid	168	178	10	Baeyer, B. 28, 640.
α-Pipecolinchlorhydrat . .	190	205	15	Marckwald, B. 29, 46.
„ pikrat	116,5	127,5	11	„ „ „ „

	Active Formen	Racemform	Diff.	Beobachter
B. Schmelzpunkt der Racemform niedriger als bei den activen Formen.				
Chlorbernsteinsäure	176°	153,5°	22,5°	Walden, B. 29, 1699.
Brombernsteinsäure	172	160,5	11,5	„ „ „ „
Glutaminsäure	202	198	4	„ „ „ 1700.
Mannoheptonsäurelacton . .	*d* 149, *l* 154	85	67	Fischer u. Smith, L. A. 272, 182.
Glucosediphenylhydrazon .	162,5	132,5	30	Fischer, B. 23, 2620.
Mannoheptose - Phenylhydrazon	196—200	175,5	23	„ „ „ 2226; L. A. 272, 182.
Mannittribenzacetal	207	191	16	Fischer, B. 27, 1524.
Mandelsäure	132,8	118	14,8	Lewkowitsch, B. 16, 1566.
Limonen-β-Nitrolanilid . .	153	149	4	Wallach, B. 24, 1559.
„ -Hydrochlorcarvoxim .	135	125	10	„ „ „ „
„ -α-Benzoylnitrosochlorid	109,5	90	19,5	„ L. A. 270, 176.
Fenchylalkohol	40	34	6	„ „ „ 272, 108.
„ -Oxim	160,5	159	1,5	„ „ „ „ „
„ -α-Isoxim	114,5	98,5	16	„ „ „ „ „
Oxybenzyliden-Fenchylamin	95	64,5	30,5	„ „ „ „ „
β-Carvontetrabromid . . .	121	108	13	„ „ „ 286, 121.
α-Carvonpentabromid . . .	142,5	125	17,5	„ „ „ „ 122.
Carvonsemicarbazid	162,5	155	7,5	v. Baeyer, B. 28, 640.
α-Pipecolins. $C_6H_{13}N.HAuCl_4$	131,5	118,5	13	Marckwald, B. 29, 46.
„ $(C_6H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$	194	186	8	„ „ „ „
„ $(C_6H_{13}N.HJ)CdCl_2$	147	131	16	„ „ „ „
C. Schmelzpunkt der Racemform und der activen Formen übereinstimmend.				
Galactonsäurephenylhydrazid	200 —205°			Fischer, B. 27, 3225.
Gulonsäurephenylhydrazid .	147 —149			„ „ „ „
Phenylgulosazon	157 —159			„ „ 25, 1030.
Limonen-α-Nitrosochlorid .	103 —104			Wallach, L. A. 252, 111, 125.
π-Monobromcampher . . .	92,4— 92,7			Kipping u. Pope, Chem. Soc. 67, 372.

Bei denjenigen Racemkörpern, deren Schmelzpunkt niedriger gefunden wurde, als derjenige der Componenten, liegt die Möglichkeit vor, dass sie nicht Verbindungen, sondern Gemenge darstellen, da die bezeichnete Erscheinung ja den Mischungen zweier Substanzen eigenthümlich ist. In der That ist dies bereits bei Gulonsäurelacton mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Ein Gemenge gleicher Theile der Antipoden gab beim Verdunsten der wässerigen Lösung erst eine

inactive Krystallmasse, deren Schmelzpunkt (160°) viel niedriger lag, als derjenige der activen Formen (181°). Es stellte sich aber heraus, dass dieselbe keine Racemverbindung war, indem sie sich durch wiederholte Krystallisation in die Antipoden zerlegen liess [Fischer und Stahel [1]), Fischer u. Curtiss [2])]. Vielleicht ergeben bei den anderen Substanzen der Gruppe B. spätere Versuche das gleiche Verhalten. — Siehe §. 32.

In den Fällen, wo Racemkörper annähernd den gleichen Schmelzpunkt besitzen, wie die activen Antipoden, ist es ebenfalls wahrscheinlich, dass nur Gemenge vorliegen. Die Verhältnisse sind dann ähnlich denjenigen, welche Küster [3]) bei isomorphen Mischungen beobachtet hat, wo die Schmelzpunkte zwischen denjenigen der Componenten liegen.

Endlich ist bei gewissen Substanzen eine Aenderung des Schmelzpunktes beobachtet worden. So fand Wallach [4]), dass der Schmelzpunkt des racemischen β-Carvonpentabromids, welcher anfangs bei 96 bis 98° lag und erheblich von demjenigen der activen Componenten (86 bis 87°) abwich, bei wiederholtem Umkrystallisiren des Präparates sich erniedrigte. Hiernach scheint ein theilweiser Zerfall der Racemverbindung eingetreten zu sein.

Auf einen Parallelismus zwischen Dichte und Schmelzpunkt der optischen Modificationen hat Walden [5]) aufmerksam gemacht. Eine Vergleichung der beiden betreffenden obigen Tabellen zeigt in der That, dass bei denjenigen Körpern, wo die Dichte der Racemform grösser ist als diejenige der activen Isomeren, dies auch in Bezug auf den Schmelzpunkt der Fall ist, und umgekehrt.

2. Flüssige Racemkörper.

25. Beim Mischen gleicher Theile der Antipoden flüssiger Substanzen kann erstens der Fall vorkommen, dass sofort Erstarrung zu Krystallen eintritt, welche sich in Lösung als inactiv erweisen; dann ist eine wirkliche Racemverbindung entstanden. Dies findet z. B. statt beim Zusammengiessen von *d*- und *l*-Caronoxim [v. Baeyer [6])].

Bleibt dagegen das inactive Gemenge flüssig, so kann es zweifelhaft sein, ob dasselbe als eine Racemverbindung betrachtet werden darf. Hierfür liegt offenbar kein Grund vor, wenn sich zeigt, dass die physikalischen Eigenschaften der Mischung die gleichen sind, wie diejenigen der Componenten. Dies ist z. B. beobachtet worden bei Limonen, sowie Carvon in Bezug auf Dichte und Siedepunkt [Wallach [7])], Coniin hinsichtlich Dichte, Siedepunkt und Löslichkeit [Ladenburg [8])], ferner

[1]) Fischer u. Stahel, B. **24**, 534. — [2]) Fischer u. Curtiss, B. **25**, 1025. — [3]) Küster, Zeitschr. phys. Chem. 5, 601; 8, 577. — [4]) Wallach, L. A. **286**, 138. — [5]) Walden, B. **29**, 1704. — [6]) v. Baeyer, B. **28**, 640. — [7]) Wallach, L. A. **286**, 138. — [8]) Ladenburg, L. A. **247**, 81; B. **28**, 163.

Estern der *l*- und inactiven Glycerinsäure und Diacetylglycerinsäure [Frankland u. MacGregor [1])]. — So führt namentlich die Uebereinstimmung in der Dichte bei flüssigen inactiven und activen Isomeren, wie I. Traube [2]) mit Hülfe der von ihm aufgestellten Atomconstanten und des molecularen Covolumens nachgewiesen hat, zu dem Schlusse, dass die inactiven Formen als Gemenge der Antipoden anzusehen sind.

Solche inactive Mischungen können zwar in chemischer Beziehung sich abweichend von den Bestandtheilen verhalten. Sowohl *d*- wie *l*-Limonen gehen durch Bromirung in rhombisch-hemiëdrische, bei 104° schmelzende Krystalle der Tetrabromide über, während das Gemenge der beiden Isomeren (Dipenten) rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 124° liefert, welche ferner in Aether schwerer löslich sind als die ersteren, und eine Racemverbindung (Dipententetrabromid) darstellen [Wallach [3])]. Hier ist aber wahrscheinlich erst bei Entstehung der krystallisirbaren Körper die Racemisirung eingetreten, und es giebt daher dieses Verhalten keinen Beweis, dass das Dipenten schon eine wirkliche Verbindung der Antipoden war.

Erhöhung des Siedepunktes könnte namentlich als Kennzeichen vorhandener Racemie gelten, aber eine solche ist bis jetzt in keinem Falle mit Bestimmtheit nachgewiesen worden, vielmehr hat sich immer nahe Uebereinstimmung bezüglich dieser Eigenschaft herausgestellt. Uebrigens würde auch bei wirklichen Racemverbindungen die Möglichkeit vorliegen, dass man nicht ihren eigentlichen Siedepunkt, sondern denjenigen ihrer Componenten beobachtet, indem bei der betreffenden hohen Temperatur Dissociation in die letzteren stattgefunden haben kann.

Man hat ferner die beim Vermischen der activen Isomeren auftretenden Wärmetönungen zur Entscheidung der vorliegenden Frage herbeigezogen. In dieser Hinsicht kommen folgende Verhältnisse in Betracht:

Treten die beiden Antipoden zu einer wirklichen Racemverbindung zusammen, welche sich sofort in krystallinischer Form abscheidet, so wird die dabei eintretende Temperaturerhöhung theils durch die Bildungswärme, theils durch die Aenderung des Aggregatzustandes erzeugt. Dies ist z. B. der Fall, wenn man concentrirte Lösungen von *d*- und *l*-Weinsäure (Pasteur), oder *d*- und *l*-Limonentetrabromid gelöst in Essigäther [Ladenburg [4])] zusammenbringt. Bei der Weinsäure tritt hier zugleich noch die Hydratationswärme in Folge Bildung von Traubensäure $C_4H_6O_6 + H_2O$ hinzu.

Sind die beiden Antipoden an und für sich flüssige Substanzen, und findet bei ihrer Vermischung keine Abscheidung eines festen Racemkörpers statt, so können eintretende Temperaturänderungen ver-

[1]) Frankland u. MacGregor, Chem. Soc. 63, 511. — [2]) I. Traube, B. 29, 1394. — [3]) Wallach, L. A. 286, 138. — [4]) Ladenburg, B. 28, 1994.

ursacht werden 1. durch die Lösungs- und Verdünnungswärme, 2. möglicherweise durch die Bildung einer flüssigen Racemverbindung.

Was die beim Zusammengiessen zweier mischbarer Flüssigkeiten stets auftretende Lösungswärme betrifft, so äussert sich diese je nach der Natur der Substanzen, und sogar je nach dem Mischungsverhältnisse sowohl als Zunahme wie Abnahme der Temperatur. Wie Versuche von Bussy u. Buignet [1]), und ferner von Favre [2]) ergeben haben, stehen die Wärmetönungen in keinem bestimmten Zusammenhange mit den stattfindenden Aenderungen der Dichte. So mischen sich z. B. Alkohol und Aether unter Contraction, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unter Dilatation, in beiden Fällen tritt Temperaturerniedrigung ein. Mengt man ferner Alkohol und Chloroform in verschiedenen Verhältnissen, so finden stets Contractionen statt, aber trotzdem können die Wärmetönungen entgegengesetzt sein, wie folgende Beispiele zeigen:

Mischungsverhältniss	Temperaturänderung
6 Mol. Chloroform + 1 Mol. Alkohol	— 2,5°
$1^1/_3$ „ „ + 1 „ „	0
1 „ „ + 6 „ „	+ 4,2.

Im Allgemeinen scheinen, wie auch neuere Versuche von Ladenburg [3]) ergeben haben, grossen Volumänderungen auch starke Wärmetönungen zu entsprechen. Ist die Contraction oder Dilatation sehr gering, d. h. stimmt die Dichte der Mischung nahe überein mit dem aus der Zusammensetzung berechneten Mittel, so tritt häufig nur eine kleine Temperaturänderung auf, wie bei Methyl- und Aethylalkohol, ameisensaurem Isobutyl und Isoamyl, Xylol und Toluol u. s. w. (Ladenburg). Aber es sind andererseits auch erhebliche Wärmewirkungen beobachtet worden; so findet beim Mischen von 2 Mol. Aether mit 3 Mol. Schwefelkohlenstoff keine Volumänderung, aber trotzdem eine Temperaturabnahme um 3,6° statt (Bussy u. Buignet), und dasselbe ist sogar der Fall bei ganz gleichartigen Flüssigkeiten, nämlich *d*- und *l*-Coniin, wo Ladenburg [4]) ein Sinken des Thermometers um 1,4° auftreten sah. Dagegen mischen sich *d*- und *l*-Limonen ohne wesentliche Wärmewirkung [Ladenburg [5])].

Wie die obigen Verhältnisse zeigen, sind die durch die Lösungswärme verursachten Temperaturänderungen so verschiedener Art, dass dadurch die Wärmetönungen, welche in Folge einer etwa wirklich eintretenden Verbindung der Antipoden entstehen, völlig verwirrt werden. Es kann daher weder die Erhöhung noch Erniedrigung der Temperatur, falls eine solche beim Vermischen zweier activer Isomeren sich zeigt, einen bestimmten Beweis für eingetretene Racemisirung abgeben.

Endlich ist zu bemerken, dass es auch durch kryoskopische Ver-

[1]) Bussy u. Buignet, J. B. 1864, 62 bis 69. — Ann. chim. phys. [4] 4, 5. — [2]) Favre, J. B. 1864, 66; C. r. 59, 783. — [3]) Ladenburg, B. 28, 1991. — [4]) Ders., B. 28, 164. — [5]) Ders., B. 28, 1994.

suche nicht gelungen ist, bei flüssigen inactiven Körpern deren Racemnatur nachzuweisen. So haben Frankland u. Pickard[1]) für den inactiven Methyldibenzylester der Glycerinsäure, gelöst in Essigsäure, Benzol, Nitrobenzol oder Aethylenbromid, das einfache Moleculargewicht gefunden.

26. Als Hauptergebnisse aller vorstehenden Vergleichungen der Eigenschaften der Racemkörper mit denjenigen der activen Modificationen lassen sich folgende Sätze aufstellen:

1. Wirkliche Racemverbindungen treten nur bei krystallisirbaren Substanzen auf. Dieselben besitzen stets andere Krystallform, und häufig anderen Krystallwassergehalt, als die activen Isomeren. Ferner zeigen sich in der Regel Abweichungen in Bezug auf Dichte, Schmelzpunkt und Löslichkeit, jedoch in verschiedenem Sinne.

2. Inactive Krystallmassen können bisweilen auch blosse Verwachsungen, Gemenge der enantiomorphen activen Krystalle sein.

3. Das Vorkommen flüssiger Racemverbindungen ist unwahrscheinlich und bis jetzt nicht nachgewiesen.

Die Frage, ob ein inactiver Körper eine Racemverbindung oder Racemmischung, ist übrigens in vielen Fällen nur von untergeordneter Bedeutung. Beide Formen lassen sich auf ganz gleiche Weise in die optischen Antipoden spalten, und hierin liegt das Wesentliche der betreffenden Substanzen, d. h. die Unterscheidung derselben von den configurationsinactiven Isomeren.

C. Entstehung der Racemkörper.

Racemkörper bilden sich auf folgenden Wegen:

1. durch directe Vereinigung der activen Antipoden,
2. aus einer der beiden activen Formen durch Einwirkung höherer Temperatur,
3. bei der chemischen Umwandlung asymmetrischer Körper in asymmetrische Derivate,
4. bei der Ueberführung inactiver symmetrischer Körper in asymmetrische Verbindungen.

27. Bildung der Racemkörper durch Zusammenbringen gleicher Mengen der Antipoden. — Umwandlungstemperatur. Hierbei können Erscheinungen auftreten, welche in die Classe von chemischen Gleichgewichtsvorgängen gehören, deren charakteristisches Merkmal in dem Vorhandensein eines bestimmten Temperaturpunktes besteht, bei dessen Ueberschreitung nach oben oder unten ein gegebenes System von Körpern sich in ein anderes hin- und zurückverwandelt.

[1]) Frankland u. Pickard, Chem. Soc. 69, 128.

Es ist also einerseits Spaltung eines Racemkörpers in die Antipoden, andererseits Rückbildung desselben möglich. Diese Umwandlungstemperatur wurde bis jetzt nur in zwei Fällen ermittelt:

Zunächst beim Natriumammoniumracemat und den beiden entsprechenden Tartraten. Als Pasteur eine Lösung von Traubensäure, welche halb mit Natron, halb mit Ammoniak gesättigt war, verdunsten liess, erhielt er getrennte Krystalle des *d*- und des *l*-weinsauren Doppelsalzes. Die Wiederholung dieses Versuches gelang nicht immer, so hatte Städel [1]) nur die Bildung von Krystallen der traubensauren Verbindung beobachtet. Scacchi [2]) fand zuerst, dass die Art der sich abscheidenden Salze abhängt von der Temperatur, bei welcher die Verdunstung vorgenommen wird, und Wyrouboff [3]) ermittelte sodann als entscheidende Grenze die Temperatur von ungefähr 28°, oberhalb deren Racemat, unterhalb dagegen die Tartrate auskrystallisiren. Eine völlige Erläuterung des Vorganges gaben aber erst van't Hoff u. Deventer [4]), indem sie zeigten, dass es sich um einen Process handelt, welcher auch ausserhalb der Lösung stattfinden kann. Wird nämlich ein fein gepulvertes Gemenge gleicher Theile krystallisirten Rechts- und Links-Natriumammoniumtartrats $NaNH_4 . C_4H_4O_6 + 4 H_2O$ in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur ausgesetzt, die unterhalb 27° liegt, so bleibt dasselbe völlig unverändert; über 27° tritt dagegen Bildung von Krystallen des Racemates $NaNH_4 . C_4H_4O_6 + H_2O$ ein, während gleichzeitig Wasser frei wird, welches eine theilweise Verflüssigung der Masse bewirkt. Mischt man andererseits unterhalb 27° gepulvertes Natriumammoniumracemat mit Wasser in dem Verhältnisse von $2 (NaNH_4 . C_4H_4O_6 + H_2O) : 6 H_2O$, so erstarrt der anfangs dünne Brei nach einiger Zeit zu einem trockenen Gemenge der beiden weinsauren Salze. Dies findet oberhalb 27° nicht statt. Die beiden Reactionen drücken sich durch folgende Gleichung aus, in welcher $T = C_4H_4O_6$ ist:

Unterhalb 27° besteht: Oberhalb 27° besteht:

$$\left.\begin{array}{l} d\ NaNH_4 . T + 4 H_2O \\ l\ NaNH_4 . T + 4 H_2O \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} r\,[NaNH_4 . T + H_2O]_2 \\ 6 H_2O. \end{array}\right.$$

Die Umwandlung liess sich ferner erkennen mit Hülfe eines Dilatometers, welches theils mit einem Gemisch der beiden Tartrate, theils mit Oel gefüllt war; die zwischen 26,7 und 27,7° langsam erfolgende Bildung des Racemates war von einer bedeutenden Volumzunahme begleitet.

Weitere Versuche von van't Hoff, Goldschmidt und Jorissen [5]) ergaben sodann, dass das Natriumammoniumracemat $(NaNH_4 . C_4H_4O_6$

[1]) Städel, B. **11**, 1752 (1878). — [2]) Scacchi, Rendiconti dell Accad. di Napoli 1865, p. 250. — [3]) Wyrouboff, Bull. **45**, 52 (1886). C. r. **102**, 627. — [4]) van't Hoff u. Deventer, B. **19**, 2148 (1886). Zeitschr. phys. Chem. **1**, 165. — [5]) van't Hoff, Goldschmidt u. Jorissen, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 49 (1895).

$+ H_2O)_2$ beim Erwärmen auf ungefähr 35° eine abermalige Umwandlung erfährt, indem dasselbe in Natriumracemat und Ammoniumracemat zerfällt, gemäss der Gleichung:

$$2[Na.NH_4.T + H_2O]_2 = [Na_2T]_2 + [(NH_4)_2T]_2 + 4H_2O.$$

Das Natriumammoniumracemat hat somit nur das enge Temperaturgebiet von 27 bis 35°, innerhalb welchem es in der Lösung existirt.

Endlich kann, wenn ein Gemenge von *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrat einer höheren Temperatur als 27°, nämlich etwa 30° ausgesetzt wird, die Bildung des Racemates $[NaNH_4T + 4H_2O]_2$ ausbleiben, und statt dessen Abscheidung von Krystallen erfolgen, welche, wie im vorhergehenden Falle, theils Natriumracemat, theils Ammoniumracemat sind. Diese Umsetzung findet namentlich statt, wenn Krystalle der beiden letzteren Salze der Flüssigkeit zugesetzt werden. Der Vorgang ist folgender:

$$\left.\begin{array}{l} d\ 2[NaNH_4.T + 4H_2O] \\ l\ 2[NaNH_4.T + 4H_2O] \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} [Na_2T]_2 \\ [(NH_4)_2T]_2. \\ 16H_2O \end{array}\right.$$

Die Methoden, nach welchen die obigen Umwandlungstemperaturen von 35° und 30° festgestellt wurden, bestanden in tensimetrischen Bestimmungen und Löslichkeitsversuchen.

Analoge Verhältnisse haben sich nach Versuchen von van't Hoff und Goldschmidt[1]) bei dem von Wyrouboff[2]) zuerst beschriebenen Kaliumnatriumracemat $[KNa.C_4H_4O_6 + 3H_2O]_2$ und dem *d*- und *l*-Seignettesalz $KNa.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ herausgestellt. Eine mittelst des Racemates oder der beiden Tartrate hergestellte Lösung befindet sich je nach der Temperatur in folgenden Zuständen:

1. Unterhalb etwa — 6° sind *d*- und *l*-Kaliumnatriumtartrat neben einander vorhanden.

2. Von etwa — 6° an tritt die Vereinigung zu Kaliumnatriumracemat ein, und zwar namentlich bei Zusatz kleiner Krystalle dieses Salzes:

$$\left.\begin{array}{l} d\ KNa.T + 4H_2O \\ l\ KNa.T + 4H_2O \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} [KNa.T + 3H_2O]_2 \\ 2H_2O. \end{array}\right.$$

3. Das Doppelracemat besteht bis zu der Temperatur 41°, von da an zerfällt es in Natriumracemat $[Na_2T]_2$ und Kaliumracemat $[K_2T + 2H_2O]_2$ nach der Gleichung:

$$2[KNa.T + 3H_2O]_2 = [Na_2T]_2 + [K_2T + 2H_2O]_2 + 8H_2O.$$

4. Wenn die Bildung des Kaliumnatriumracemates aus den beiden Tartraten ausbleibt, was bei völliger Abhaltung jeder Spur des erstgenannten Salzes der Fall sein kann, so ist auch Umsetzung der weinsauren Salze in Kaliumracemat und Natriumracemat möglich. Dieser Vorgang erfolgt bei der Temperatur 33°:

[1]) van't Hoff u. Goldschmidt, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 505. — [2]) Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] 9, 224.

$$\left.\begin{array}{l} d\ \mathrm{KNa}.T + 4\,H_2O \\ l\ \mathrm{KNa}.T + 4\,H_2O \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} [Na_2T]_2 \\ [K_2T + 2\,H_2O]_2. \\ 12\,H_2O \end{array}\right.$$

Je nach den obigen Umständen können also ganz verschiedene Salze aus der Lösung auskrystallisiren.

Die genaue Kenntniss der Umwandlungstemperaturen erstreckt sich bis jetzt nur auf die beiden oben angegebenen Körper.

Bei mehreren Substanzen hat man beobachtet, dass, wenn gemischte Lösungen ihrer Antipoden unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen verdunsten gelassen werden, sich stets nur active, aber keine racemischen Krystalle bilden. So gelang es Piutti [1]) nicht, *d*- und *l*-Asparagin zu der Racemverbindung zu vereinigen, während dies bei *d*- und *l*-Asparaginsäure möglich war. Wie früher [2]) schon bemerkt, scheiden sich nach Fischer u. Curtiss [3]) die Lactone der *d*- und *l*-Gulonsäure getrennt in enantiomorphen Krystallen ab, dagegen lässt sich ein racemisches Kalksalz und Phenylhydrazid erhalten. Ebenso konnten verschiedene andere Körper, wie das Zinkammoniumsalz der activen Milchsäure, ferner Glutaminsäure, Glutaminsäurechlorhydrat, Homoasparaginsäure, Camphersäure u. a. durch Krystallisation nicht in der Racemform gewonnen werden. In allen diesen Fällen kann man nicht annehmen, dass den betreffenden Antipoden überhaupt die Eigenschaft abgeht, sich zu einer Racemverbindung zu vereinigen, sondern es fehlt bloss die Kenntniss der Umwandlungstemperaturen.

28. Entstehung von Racemkörpern aus einer der activen Formen durch Erhitzen.

Viele active Substanzen erleiden durch längere Erhitzung eine allmälige Abnahme ihres Drehvermögens bis endlich zum völligen Verschwinden, ohne dass dabei die Zusammensetzung sich ändert. Man glaubte früher, dass eine Zerstörung der Activität stattfinde, erkannte dann aber, dass die Ursache in dem Entstehen von Racemkörpern beruht. Zufolge der durch die Wärme gesteigerten Atombewegungen tritt Umwandlung in die entgegengesetzt drehende Modification ein, und hierbei wird sich schliesslich ein Gleichgewichtszustand herstellen, in welchem eben so viele Molecüle der *d*-Form in die *l*-Form übergehen wie umgekehrt, also die Mischung aus gleichen Theilen der Antipoden besteht. Die Behandlung des Vorganges auf Grundlage der Thermodynamik hat van't Hoff [4]) gegeben.

Die Erscheinung wurde zuerst von Pasteur [5]) bei der Weinsäure beobachtet, und zwar als er *d*-weinsaures Cinchonin im Oelbade fünf bis sechs Stunden lang einer Temperatur von 165 bis 175° aussetzte. Dabei verändert sich zunächst das Alkaloïd, indem es haupt-

[1]) Piutti, B. 19, 1694. — [2]) S. 74. — [3]) Fischer u. Curtiss, B. 25, 1025. — [4]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raum. 2. Aufl., S. 33. — [5]) Pasteur, C. r. 37, 162 (1853).

sächlich in Cinchonicin übergeht, und hierauf tritt allmälig die Bildung von Traubensäure ein, welche sich durch Ueberführen in das Calciumsalz gewinnen lässt. Auf gleiche Weise verhält sich *l*-weinsaures Cinchonin. Das Alkaloïd spielt bei dieser Umwandlung keine Rolle, es soll nur die Zerstörung der Weinsäure durch die Hitze verhüten. Die Traubensäurebildung findet auch statt, wenn trockene Weinsäure auf 170 bis 180° erwärmt wird, ebenso bei mehrtägigem Kochen wässeriger oder mit Salzsäure versetzter Lösungen, wobei aber nur einige Procente sich umwandeln [Dessaignes[1])]. Fast vollständig erfolgt aber die Racemisirung, wenn man 30 g Weinsäure mit 3 bis 4 ccm Wasser 30 Stunden lang auf 175° erhitzt [Jungfleisch[2])]. Ferner geht die Weinsäure in Form ihres Aethylesters beim Kochen leicht in Traubensäure über [Pasteur[3])]. — Zusatz gewisser Stoffe begünstigt die Umwandlung; wird Weinsäure mit etwas weinsaurer Thonerde im Autoclaven auf 140° erhitzt, so tritt rasch Bildung von Traubensäure, aber zugleich auch von Mesoweinsäure ein [Jungfleisch[4])].

Racemisirung durch möglichst hohe und lange andauernde Erhitzung im zugeschmolzenen Rohre ist ferner noch bei vielen anderen Substanzen beobachtet worden, wie z. B. folgenden:

l-Asparaginsäure. Die Umwandlung erfolgt leicht, wenn eine wässerige Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindung einige Stunden auf 170 bis 180° erwärmt wird [Michael u. Wing[5])].

d- und *l*-Mandelsäure. Kleine Mengen (3 bis 4 g) trockene Substanz 30 Stunden lang auf 160° [Lewkowitsch[6])].

d- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure. 40 stündiges Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° [Fileti[7])].

d-Camphersäure. Erhitzen mit wenig Wasser auf 170 bis 180° [Jungfleisch[8]), Friedel[9])].

Die activen Terpene erleiden beim Erhitzen auf 250 bis 300° eine Abnahme der Drehung, zugleich zeigt sich aber Erhöhung des Siedepunktes und der Dichte, so dass demnach neben der Racemisirung auch Polymerisation stattfindet. Sowohl *d*- wie *l*-Limonen und Pinen gehen in Dipenten, zum Theil aber auch in Terpinen über (Wallach).

Die Racemisirungstemperatur liegt indess nicht bei allen Körpern so hoch, wie in den oben angeführten Fällen. Es besitzt z. B., wie Wallach[10]) fand, *d*- sowie *l*-Limonenmonochlorhydrat die Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig sich umzuwandeln. Ein Präparat, welches sofort nach der Darstellung und hierauf nach mehrwöchentlichem Aufbewahren untersucht wurde, zeigte eine Abnahme der Drehung von $[\alpha]_D = +\ 39{,}5^0$ auf $+\ 6{,}2^0$, was,

[1]) Dessaignes, J. B. 1856, 463; 1863, 381. — [2]) Jungfleisch, C. r. **75**, 439, 1739. — [3]) Pasteur, a. a. O. — [4]) Jungfleisch, C. r. **85**, 805. — [5]) Michael u. Wing, B. **17**, 2984. — [6]) Lewkowitsch, B. **16**, 2721. — [7]) Fileti, Gazz. chim. **22**, II, 395. — [8]) Jungfleisch, J. B. 1873, 631. — [9]) Friedel, C. r. **108**, 978. — [10]) Wallach, L. A. **270**, 190.

wie nachgewiesen werden konnte, von dem Entstehen der racemischen Dipentenverbindung herrührte. Ferner war aber der Siedepunkt der Substanz von ursprünglich 97,5° auf ungefähr 170° (Druck 11 mm) gestiegen, welche Erscheinung auf zugleich eingetretene Polymerisation deutet.

In einigen Fällen hat man beobachtet, dass die Racemisirung durch Zusatz gewisser Stoffe beschleunigt wird, und bei viel niedrigeren Temperaturen als sonst erfolgt. So geht, wie bereits angeführt, Weinsäure bei Gegenwart von weinsaurer Thonerde leichter in Traubensäure über. — Activer Amylalkohol verliert für sich allein erst durch langes Erhitzen auf 250 bis 300° sein Drehungsvermögen, nach Behandlung mit Natrium oder Destillation über Aetzkali aber viel rascher; aus dem erhaltenen inactiven Product liess sich mittelst Pilzen rechtsdrehender Amylalkohol abspalten [Le Bel [1])]. Bei der Wiederholung dieser Versuche fand Borucki [2]), dass, wenn Amylalkohol mit Aetzkali im Autoclaven zehn Stunden lang auf 160° erhitzt wurde, der Drehungswinkel α_D für 1 dm von — 1,01° auf — 0,10° herunterging, dass aber beim Kochen unter gewöhnlichem Druck mit erneuerten Portionen Aetzkali völlige Inactivirung erst nach 465 Stunden erreicht werden konnte. Viel rascher lässt sich nach Walden [3]) nahezu vollständige Racemisirung erhalten, wenn man in dem Amylalkohol $^1/_{10}$ seines Gewichtes Natrium auflöst, und sodann die Flüssigkeit in einer Druckflasche während $3^1/_2$ Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. — Bei *d*-Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol haben Erlenmeyer u. Hell [4]) beobachtet, dass, wenn dieselbe mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und sodann nur $^1/_4$ Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt wurde, völlige Inactivirung eintrat. Ob diese auf Racembildung beruht, ist indess nicht geprüft worden. — Actives Leucin, welches durch Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° nicht verändert wird, geht mit Barytlösung schon bei 150 bis 160° in die *r*-Verbindung über [Schulze und Bosshard [5])]. — Die Racemisirung der Terpene wird durch Zusatz von concentrirter oder mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure beschleunigt [Wallach [6])].

29. Racemisirung bei der Umwandlung asymmetrischer Körper in asymmetrische Derivate.

Bewahrt ein actives Molecül bei chemischen Aenderungen seine Constitution, handelt es sich also z. B. bloss um Ueberführung von Säuren in Salze, Ester, Amide, oder von Alkaloïden in ihre Verbindungen mit Säuren, so bleibt die Activität stets erhalten. Dasselbe ist

[1]) Le Bel, Bull. [2] **25**, 545. — [2]) Borucki, Inaug.-Diss. Berlin 1886. Centralbl. 1887, S. 580. — [3]) Walden, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 711. — [4]) Erlenmeyer u. Hell, L. A. **160**, 302. — [5]) Schulze u. Bosshard, Zeitschr. f. physiol. Chem. **10**, 135. — [6]) Wallach, L. A. **227**, 283; **239**, 11.

der Fall bei einfachen Umwandlungen, wie z. B. von activem Amylalkohol in Valeriansäure, Campher in Camphersäure, Asparagin in Asparaginsäure und Aepfelsäure, Amygdalin in Amygdalinsäure und Mandelsäure u. s. w.

Unter gewissen Umständen kann aber das Product auch inactiv sein. Dies ist besonders bei der Entstehung solcher Derivate beobachtet worden, bei denen die unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoff haftenden Atome an der Reaction theilnehmen. Wird z. B. in der activen Aepfelsäure $CO_2H—{}^*CH.OH—CH_2—CO_2H$ die an *C gebundene Hydroxylgruppe vermittelst Bromwasserstoff durch Br substituirt, so entsteht racemische Brombernsteinsäure $CO_2H—{}^*CH.Br—CH_2—CO_2H$ [Kekulé[1])]. Ferner geht *l*-Valeriansäure $(C_2H_5).{}^*CH.(CH_3)(CO_2H)$ bei Einwirkung von Brom und Phosphor in der Kälte und nachheriger Erwärmung auf 100° vollständig in racemische Bromvaleriansäure $(C_2H_5).{}^*CBr(CH_3)(CO_2H)$ über [Schütz u. Marckwald[2])]. Dieselbe active Valeriansäure liefert in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt racemische Oxyvaleriansäure $(C_2H_5).{}^*C(OH)(CH_3)(CO_2H)$.

Wird bei Umwandlungen der obigen Art die Temperatur möglichst niedrig gehalten, so kann in manchen Fällen die Racemisirung verhindert und das Derivat activ erhalten werden. Walden[3]) gelang es, Aepfelsäure mittelst Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform, wodurch die Temperatur nicht über 62° steigen konnte, in rechtsdrehende Monochlorbernsteinsäure überzuführen. Nach demselben Verfahren (PCl_5 oder PBr_5 und Chloroform) wandelte er[4]) noch eine Anzahl weiterer Hydroxysäuren oder die Ester derselben direct in active halogenhaltige Derivate um, wie z. B.: *l*-äpfelsaures Dimethyl und Diäthyl in rechtsdrehende Brombernsteinsäureester; *d*-weinsaures Diäthyl in *l*-monobromäpfelsaures Aethyl; *l*-mandelsaures Aethyl und Propyl in rechtsdrehende Phenylchloressigsäureester; *l*-Mandelsäure (durch Erhitzen mit PCl_5 auf 160° am Rückflusskühler, ohne Zusatz von Chloroform) in *d*-Phenylchloressigsäurechlorid $C_6H_5.CHCl.COCl$; *l*-Calciumlactat (ohne Chloroform) in *d*-Chlorpropionsäurechlorid $CH_3.CHCl.COCl$.

Die nämlichen Reactionen, welche Racemisirung bewirken, wenn die Umwandlung am *C stattfindet, lassen dagegen aus activen Substanzen direct active Derivate entstehen, sowie *C unberührt bleibt. Enthält der Körper mehrere *C, so muss wenigstens eines derselben von der Reaction ausgeschlossen sein, um wieder active Derivate zu erhalten. Aus Borneol $C_{10}H_{17}.OH$ entsteht durch Einwirkung von HCl oder PCl_5 actives Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ [Kachler[5])]. — Campher $C_{10}H_{16}O$ giebt bei Einwirkung von Brom activen Bromcampher

[1]) Kekulé, L. A. **130**, 25. — [2]) Schütz u. Marckwald, B. **29**, 58. — [3]) Walden, B. **26**, 210. — [4]) Ders., B. **28**, 1287. — [5]) Kachler, L. A. **197**, 93.

$C_{10}H_{15}BrO$ [Montgolfier[1]]. — Bei der Oxydation activer Substanzen mit Kaliumpermanganat entstehen in zahlreichen Fällen active Oxydationsproducte, wie z. B. Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ aus Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ [Skraup[2]], Chinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3$ aus Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ [Hesse[3]].

30. Entstehung von Racemkörpern beim Ueberführen symmetrischer Körper in asymmetrische. Wird eine symmetrische Verbindung

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_3\text{—}C\text{—}R_3 \\ | \\ R_2 \end{array}$$

in Folge Substitution eines der beiden Radicale R_3R_3 durch R_4 in eine asymmetrische verwandelt, so ist sowohl die Bildung von

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_3\text{—}C\text{—}R_4 \\ | \\ R_2 \end{array} \quad \text{wie} \quad \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_4\text{—}C\text{—}R_3 \\ | \\ R_2 \end{array}$$

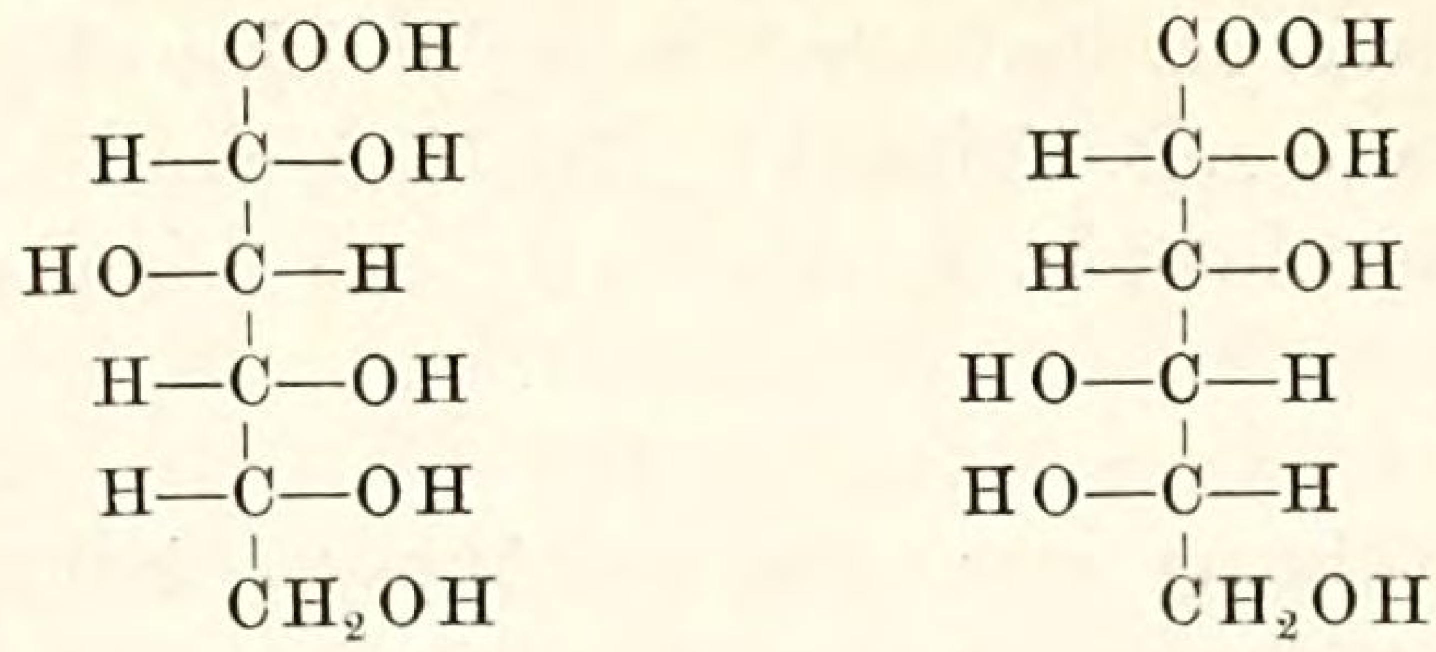
möglich. Wegen der Symmetrie des ursprünglichen Molecüls liegt keine Ursache vor, dass die eine dieser Antipoden allein oder vorzugsweise entsteht, vielmehr muss die Bildung beider mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen, und das Product daher ein Racemkörper sein. Die Richtigkeit dieser Annahme hat die Erfahrung durchaus bestätigt, indem nachgewiesen werden konnte, dass die Inactivität, welche sämmtliche aus nicht activen Körpern dargestellten asymmetrischen Verbindungen zeigen, in der That auf der Entstehung von Racemkörpern beruht. Wenn auch noch nicht alle dieser inactiven Producte in die Antipoden gespalten worden sind, so ist dies doch bereits bei so vielen geschehen, dass die Allgemeinheit dieses Verhaltens völlig feststeht.

31. Racemverbindungen aus rechts- und linksdrehenden Isomeren verschiedener Configuration.

Solche Körper, welche noch activ sein müssten, haben sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht darstellen lassen. Liebermann[4]) erhielt beim Verdunsten einer ätherischen Lösung gleicher Gewichtstheile *d*-Zimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = +\ 64^0$) und *l*-Allozimmtsäuredibromid ($[\alpha]_D = -\ 70^0$) einen Rückstand, welcher sich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wieder in die Componenten trennen liess. — E. Fischer[5]) hat versucht, ob Verbindungen sich mit einander vereinigen lassen, deren Configurationsformeln nur theilweise das Spiegelbildverhältniss zeigen, wie dies der Fall ist bei:

[1]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 140. — [2]) Skraup, L. A. **199**, 344. — [3]) Hesse, L. A. **176**, 233. — [4]) Liebermann, B. **27**, 2045. — [5]) E. Fischer, B. **27**, 3226.

d-Gluconsäure und *l*-Mannonsäure



Aus einem Gemenge gleicher Theile der beiden Säuren, welches zum Syrup verdampft war, schied sich jedoch reines *l*-Mannonsäurelacton ab, und aus einer Mischung der Kalksalze krystallisirte zuerst *d*-gluconsaurer Kalk aus.

Ebenso vereinigen sich die entgegengesetzt drehenden Formen der Camphersäure und Isocamphersäure nicht zu Racemverbindungen [Aschan [1])].

Eine Neigung zur Entstehung solcher halbracemischer Körper scheint daher nicht vorhanden zu sein.

D. Spaltung der Racemkörper.

Zur Zerlegung der Racemkörper in die Antipoden kennt man bis jetzt drei Methoden, welche sämmtlich von Pasteur aufgefunden und zuerst bei der Traubensäure angewandt wurden. Dieselben sind:

1. Spaltung durch Krystallisation,
2. „ vermittelst activer Verbindungen,
3. „ durch Pilze.

Die Grundlagen dieser Methoden sind bereits früher erörtert worden, und es handelt sich in diesem Capitel hauptsächlich um die praktische Ausführung der Zerlegungsversuche.

1. *Spaltung durch Krystallisation. Spontane Spaltung.*

32. Dieses Verfahren beruht darauf, dass die Racemverbindungen sich im gelösten Zustande unter bestimmten Temperaturverhältnissen in die Antipoden zerlegen, und diese letzteren beim Verdunsten der Lösung als enantiomorphe Krystalle abgeschieden werden, welche nach der Lage der charakteristischen Flächen in rechts- und linksactive zu sortiren sind. Man erhält beide Antipoden in gleichen Mengen. In Betracht kommt dabei die bereits in §. 30 besprochene Umwandlungstemperatur, welche für jede Substanz eine andere ist.

[1]) Aschan, B. **27**, 2001.

Die Methode wurde zuerst von Pasteur[1]) im Jahre 1848 zur Spaltung der Traubensäure in Form ihres Natriumammoniumsalzes angewandt, und man verfährt nach seinen Angaben[2]) am besten auf folgende Weise: Eine wässerige Lösung von Traubensäure wird in zwei Hälften getheilt, die eine mit Natronlauge oder Soda, die andere mit überschüssigem Ammoniak neutralisirt, und sodann die Mischung auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis beim Abkühlen sich Krystalle ausscheiden. Man bringt dieselben sodann durch Zusatz von Wasser nebst etwas Ammoniak wieder zur Lösung, und überlässt die Flüssigkeit in einer weiten Krystallisirschale der Verdunstung. Hierbei muss nach den §. 27 gegebenen Erörterungen die Temperatur stets unter 27° bleiben. Es ist zweckmässig, am Morgen immer einen Theil der Krystalle herauszunehmen, weil bei der Erhöhung der Zimmertemperatur während des Tages ein theilweises Wiederauflösen der Krystalle erfolgt, wobei die hemiëdrischen Flächen verschwinden können. Da die Lösung allmälig Ammoniak verliert, muss solches von Zeit zu Zeit bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt werden. Die sich ausscheidenden Krystalle (siehe die Abbildung derselben S. 41, Fig. 4 und 5), welche oft die Länge von mehreren Centimetern erreichen, zieht man bisweilen mit einer Pincette heraus, prüft mit der Lupe auf die Lage der hemiëdrischen Flächen und sortirt. Wenn die Individuen sich gegenseitig überwachsen oder zu Gruppen vereinigt sind, ist es besser, durch schwaches Erwärmen und Zusatz von Wasser die ganze Krystallisation wieder in Lösung zu bringen. Die Abscheidung des *d*- und *l*-Natriumammoniumtartrates wird sehr erleichtert, wenn man von Anfang an Krystalle beider in die Flüssigkeit einlegt, und zwar möglichst weit von einander entfernt.

Häufig bietet die krystallographische Untersuchung Schwierigkeiten, indem die hemiëdrischen Flächen undeutlich ausgebildet sind, oder sich überhaupt nicht auffinden lassen. In diesem Falle kann die Frage, ob ein Krystall aus rechts- oder linksweinsaurem, oder endlich aus traubensaurem Natriumammonium besteht, durch ein von Anschütz[3]) angegebenes Verfahren entschieden werden, welches darauf beruht, dass der traubensaure Kalk viel schwerer löslich ist, als die beiden weinsauren Calciumsalze. Man befreit den zu untersuchenden Krystall zunächst durch Abspritzen mit destillirtem Wasser sorgfältig von anhängender Mutterlauge, löst ein Fragment davon in wenig Wasser und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile. Der eine wird mit etwa 3 ccm einer gesättigten Lösung von rechtsweinsaurem Calcium versetzt und einige Zeit stehen gelassen; erscheint eine Fällung, so war Linksweinsäure vorhanden. Bleibt dieselbe aus und giebt die andere Probe nach Zufügen einer Lösung von linksweinsaurem Calcium

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **24**, 442 (1848). — [2]) Ibid. **28**, 56 (1850). — [3]) Anschütz, L. A. **226**, 193.

einen Niederschlag, so ist Rechtsweinsäure angezeigt. Tritt endlich beidemal Fällung ein, so enthielt der Krystall Traubensäure.

Wie Pasteur[1]) fand, scheiden sich in jeder Epoche der Krystallisation immer genau gleiche Mengen des *d*- und *l*-Tartrates aus, denn wenn man zu einer beliebigen Zeit die ganze Krystallmasse herausnimmt und in Wasser löst, so zeigt die Flüssigkeit kein Drehungsvermögen, und ebenso nicht die Mutterlauge. Die beiden Salze müssen daher ganz übereinstimmende Löslichkeit besitzen. Jungfleisch[2]) glaubt dagegen, dass das Rechtssalz in geringerem Grade löslich sei, als das Linkssalz, indem er fand, dass die anfänglichen Krystallisationen etwas mehr von dem ersteren, die letzten dagegen mehr von dem zweiten enthielten.

Die Trennung der beiden Tartrate lässt sich, wie zuerst Gernez[3]) angab, auch in der Weise erreichen, dass man die in der Wärme bereitete ursprüngliche Lösung unter sorgfältiger Abhaltung von Krystallen der Salze, sowie von Staub langsam abkühlen lässt, bis sie in den übersättigten Zustand gelangt ist, und sodann etwas krystallisirtes *d*- oder *l*-Natriumammoniumtartrat einwirft. Hierbei erfolgt alleinige Abscheidung des gleichnamigen Salzes, während das andere in der Mutterlauge bleibt.

Ausser der Traubensäure sind noch folgende Racemkörper durch Krystallisation gespalten worden:

r-Gährungsmilchsäure in Form ihres Zinkammoniumsalzes $Zn.NH_4(C_3H_5O_3)_3 + 3H_2O$, welches in *d*- und *l*-Lactat $Zn.NH_4(C_3H_5O_3)_3 + 2H_2O$ zerfällt [Purdie[4])]. Dies geschieht, wenn zu sehr concentrirten, durch Abkühlen übersättigten Lösungen der racemischen Verbindung Krystallfragmente eines der activen Lactate zugesetzt werden, wobei sich das entsprechende Salz ausscheidet. Die hierzu erforderlichen Krystalle verschafft man sich vorher durch Spaltung von *r*-Milchsäure mittelst der leichter ausführbaren Strychninmethode. Wird die Lösung des *r*-Zinkammoniumsalzes für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung unterworfen, so krystallisirt dasselbe zum grössten Theil als solches wieder aus.

Die folgenden vier Körper liefern, wenn man ihre wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt, gleichzeitig einzelne Krystalle der *d*- und *l*-Modification, welche krystallographisch geschieden werden können.

dl-Gulonsäurelacton, durch Mischung der Antipoden hergestellt [Fischer u. Curtiss[5])]. Racemische Krystalle bilden sich nicht.

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **24**, 458. — [2]) Jungfleisch, Bull. [2] **41**, 226. — [3]) Gernez, C. r. **63**, 843. — [4]) Purdie, Chem. Soc. **63**, 1144 bis 1151. Purdie u. Walker, ebend. **67**, 616. — [5]) Fischer u. Curtiss, B. **25**, 1026.

dl-Asparagin, durch Einwirkung von Ammoniak auf Maleïn- oder Fumarsäureäther [Körner u. Menozzi[1])] oder aus den Antipoden [Piutti[2])] erhalten. Racemkrystalle entstehen unter den genannten Verhältnissen nicht.

r-Homoasparaginsäure, mittelst Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Aethylester der Citra-, Mesa- oder Itaconsäure dargestellt [Körner u. Menozzi[3])].

r-Glutaminsäure aus *r*-Glutimid [Menozzi u. Appiani[4])]. Die holoëdrischen Krystalle der *r*-Säure geben beim wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser allmälig Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen.

2. *Spaltung mittelst activer Verbindungen.*

33. Dieses Verfahren beruht, wie schon §. 18 erwähnt, auf der ungleichen Löslichkeit, welche die Salze einer *d*- und *l*-Säure mit der nämlichen activen Base (Alkaloïd), oder einer *d*- und *l*-Base mit der gleichen Säure (z. B. *d*-Weinsäure) besitzen. Es wurde zuerst 1853 von Pasteur[5]) zur Zerlegung von Traubensäure angewandt, indem er fand, dass, wenn eine heisse wässerige Lösung derselben mit verschiedenen Chinabasen im Verhältniss gleicher Molecüle gesättigt wird, sich beim Abkühlen nicht traubensaures, sondern weinsaures Salz ausscheidet, und zwar enthält die erste Krystallisation bei Anwendung von Chinin oder Chinicin *d*-Weinsäure, von Cinchonin oder Cinchonicin dagegen *l*-Weinsäure. Später hat man die Methode zur Spaltung vieler anderer racemischer Säuren, zunächst der Aepfelsäure [Bremer[6]) 1880], angewandt, und sie ist sodann auch auf Basen übertragen worden, von welchen es zuerst das synthetische Coniin war, dessen Zerlegung Ladenburg[7]) 1886 mit Hülfe von *d*-Weinsäure ausführte. Das Verfahren, welches schon in vielen Fällen vorzügliche Dienste geleistet hat, erlaubt insbesondere, den in dem schwerer löslichen Salze enthaltenen Componenten der Racemverbindung in reinem Zustande zu erhalten, während dagegen die Reindarstellung des anderen in der Mutterlauge verbleibenden Salzes häufig Schwierigkeiten bietet, indem es sich nicht völlig von dem ersteren befreien lässt. In den meisten Fällen handelt es sich übrigens nur um die Gewinnung des einen Antipoden, indem der zweite auf andere Weise erhalten werden kann.

[1]) Körner u. Menozzi, B. **21**, Ref. 87. — [2]) Piutti, B. **19**, 1694. — [3]) Körner u. Menozzi, B. **27**, Ref. 121. — [4]) Menozzi u. Appiani, B. **24**, Ref. 399; **27**, Ref. 121. — [5]) Pasteur, C. r. **36**, 197; **37**, 162. Ann. chim. phys. [3] **38**, 437. — [6]) Bremer, B. **13**, 352. — [7]) Ladenburg, B. **19**, 2582.

a) Zerlegung racemischer Säuren mit Hülfe von Alkaloïden.

Wie bereits §. 18 bemerkt, zeigen die Alkaloïde im Allgemeinen kein regelmässiges Verhalten in Bezug auf die optische Modification der Säuren, mit welcher sie sich zu dem schwerer löslichen Salze vereinigen; es fällt die nämliche Base von den einen Säuren die *d*-, von anderen die *l*-Form. Nur bei den Chinabasen scheint die Regel obzuwalten, dass, wenn diejenigen von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ (Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonicin) die *l*-Modification ausfällen, dann diejenigen von der Gruppe $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Chinin, Chinicin, Conchinin) mit der *d*-Form das schwerer lösliche Salz geben. Im Uebrigen hat man durch Vorversuche das geeignetste Alkaloïd, d. h. ein solches, welches mit der betreffenden Säure gut krystallisirbare Salze liefert, ausfindig zu machen.

Zur Spaltung der Säuren sind bis jetzt am häufigsten folgende Alkaloïde angewandt worden, welche sämmtlich einsäurige Basen darstellen:

Cinchonin. Krystallisirt: $C_{19}H_{22}N_2O = 294$. Rechtsdrehend. Schwer löslich in kaltem und heissem Wasser. Löslich bei 20° in 126 Thln. Alkohol von 84 Volumproc.

Cinchonidin. Krystallisirt: $C_{19}H_{22}N_2O = 294$. Linksdrehend. Bei 10° löslich in 1680 Thln. Wasser oder 19,7 Thln. 80 volumproc. Alkohol.

Chinin. Krystallisirt: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O = 378$. Linksdrehend. Löslich in 773 Thln. kochendem Wasser oder 1,13 Thln. absolutem Alkohol bei 20°.

Conchinin (Chinidin). Krystallisirt: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2\,H_2O = 369$. Verwittert: $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\,H_2O = 360$. Rechtsdrehend. Löslich in 750 Thln. kochendem Wasser oder 26 Thln. 80 volumproc. Alkohol bei 20°.

Strychnin. Krystallisirt: $C_{21}H_{22}N_2O_2 = 334$. Linksdrehend. Löslich in 2500 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in absolutem Alkohol. Löslich in 120 Thln. kaltem oder 10 Thln. kochendem Alkohol von 80 Volumproc.

Brucin. Krystallisirt: $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O = 466$. Linksdrehend. Löslich in 150 Thln. kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Morphin. Krystallisirt: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = 303$. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Löslich in 40 Thln. kaltem oder 30 Thln. kochendem absolutem Alkohol.

Die Alkaloïde und racemischen Säuren, letztere mit dem einfachen Formelgewicht genommen, hat man meist in dem Molecularverhältniss 1 : 1

zusammengebracht. Bei den einbasischen Säuren bildeten sich somit die neutralen Salze, bei den zweibasischen die sauren, welche wegen ihrer leichteren Krystallisirbarkeit Vorzüge besitzen. In einigen Fällen (z. B. Traubensäure, Zimmtsäuredibromid) hat es sich als vortheilhaft erwiesen, auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Base zu nehmen, wobei dann die Hälfte der Säure, und zwar als einer der Antipoden, grösstentheils in unverbundenem Zustande bleibt.

Die Krystallisation des schwerer löslichen Salzes und seine Trennung von dem leichter löslichen ist je nach der Natur der Substanzen bewerkstelligt worden: 1. durch Abkühlen der heiss gesättigten Lösung, 2. durch langsames Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und fractionirte Krystallisation, 3. durch Einwerfen eines bereits vorräthigen Krystalles des schwerer löslichen Salzes in die stark concentrirte oder übersättigte Lösung (Einsäen, Impfung). Hierbei hat es sich gezeigt, dass auch Krystalle wirksam sein können, welche nicht die in dem sich abscheidenden Salze vorkommende Modification der Säure enthalten, sondern die entgegengesetzt drehende. So wird z. B. in einer Lösung von racemischem äpfelsaurem Cinchonin durch Einwerfen eines Krystalles des *l*-äpfelsauren Cinchonins die Abscheidung von *d*-Salz hervorgerufen; eine Erscheinung, welche Bremer[1]) aus der von Groth[2]) an Quarz, Natriumchlorat und Natriumperjodat beobachteten Thatsache erklärt, dass enantiomorphe Krystalle die Neigung zeigen, Zwillinge zu bilden, welche aus den beiden entgegengesetzt drehenden Formen bestehen.

Nachstehend sind die mit Hülfe von Alkaloïden gespaltenen racemischen Säuren zusammengestellt, nebst Angabe der wichtigsten Beobachtungen, die bei den Versuchen gemacht wurden:

Traubensäure wurde bekanntlich von Pasteur zerlegt unter zuerst eintretender Abscheidung:

	Angew. Mol.-Verh. $B:S$
a) des *l*-weinsauren Salzes	
mittelst Cinchonin aus alkoholischer Lösung[3])	1 : 1
„ Cinchonicin „ wässeriger „ [4])	1 : 1
b) des *d*-weinsauren Salzes	
„ Chinin aus alkoholischer Lösung[3])	1 : 1
„ Chinicin „ wässeriger „ [4])	1 : 1
„ Brucin „ alkoholischer „ [3])	1 : 1 u. 2 : 1

Zur Gewinnung von *l*-Weinsäure, um welche es sich immer handelt, dient am besten das Cinchonin, und man benutzt dabei zweckmässig ein von Marckwald[5]) angegebenes Verfahren, bei welchem auf 2 Mol.

[1]) Bremer, B. 13, 352. — [2]) Groth, Pogg. Ann. 158, 214. — [3]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 38, 437. — [4]) Derselbe, C. r. 37, 162. — [5]) Marckwald, B. 29, 42.

$C_4H_6O_6 = 300$, 1 Mol. $C_{19}H_{22}N_2O = 294$, also ungefähr gleiche Theile beider genommen werden. In die kochende wässerige Lösung der Traubensäure trägt man das Cinchonin in Portionen ein, und fügt so viel Wasser hinzu, dass eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt saures *l*-weinsaures Cinchonin in reinem Zustande aus, welches nach eintägigem Stehen abfiltrirt wird. Die Ausbeute beträgt nahezu $^2/_3$ der theoretischen. Nachdem dasselbe nöthigenfalls nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt worden ist, wird es mittelst Ammoniak zerlegt, die vom Cinchonin abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt, und aus dem Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder bei grösseren Mengen besser durch verdünnte Schwefelsäure die *l*-Weinsäure abgeschieden. Aus der Mutterlauge des *l*-weinsauren Cinchonins, welche hauptsächlich freie *d*-Weinsäure nebst kleinen Mengen *l*-Weinsäure und die Cinchoninsalze beider enthält, scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von saurem *d*-weinsaurem Cinchonin aus, die man absaugt und auf Base verarbeitet. Die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit wird in zwei Hälften getheilt, die eine mit Natronlauge, die andere mit Ammoniak genau neutralisirt, sodann vom Cinchonin abfiltrirt und die vereinigten Filtrate stark eingedampft, worauf beim Erkalten zuerst *d*-weinsaures Natriumammonium auskrystallisirt. Man lässt die Mutterlauge weiter verdunsten, bis eine Probe derselben, im Polarisationsapparate geprüft, sich als inactiv oder schwach linksdrehend erweist. Dann ist traubensaures Salz vorhanden, welches auf freie Säure verarbeitet wird, die man schliesslich aufs Neue mit Cinchonin behandelt.

Aepfelsäure. Die racemische, durch Reduction von Traubensäure mittelst Jodwasserstoff dargestellte Säure wurde von Bremer [1]) in das saure Cinchoninsalz übergeführt, und zu der ziemlich concentrirten Lösung ein Krystall des sauren Cinchoninsalzes der gewöhnlichen Aepfelsäure aus Vogelbeeren zugesetzt. Es erfolgte eine Krystallisation, welche nach dem Ueberführen in saures Ammoniummalat dieses Salz in der rechtsdrehenden Modification lieferte. Da das entsprechende Salz der gewöhnlichen Aepfelsäure in allen Concentrationen linksdrehend ist [2]), so wurde also der Antipode desselben gewonnen. Aus der Mutterlauge des *d*-äpfelsauren Cinchonins liess sich gewöhnliches *l*-Ammoniumhydromalat darstellen, jedoch nicht in reinem Zustande.

Methoxylbernsteinsäure $CO_2H—CH(O.CH_3)—CH_2—CO_2H$,

a) mit Cinchonin, 1 : 1, in wässeriger Lösung unter dem Exsiccator verdunstet, giebt zuerst Krystalle des sauren *d*-Salzes, aus der Mutterlauge das *l*-Salz. Beide Antipoden rein erhalten [Purdie u. Marshall [3]), Purdie u. Bolam [4])];

[1]) Bremer, B. **13**, 351. — [2]) Siehe Schneider, L. A. **207**, 274. — [3]) Purdie u. Marshall, Chem. Soc. **63**, 217. — [4]) Purdie u. Bolam, ebend. **67**, 944.

b) mit Strychnin, 1 : 1, in Wasser. Das *l*-Salz etwas schwerer löslich. Die concentrirte übersättigte Lösung wurde mit einem Krystall des *l*-Salzes, die Mutterlauge mit einem solchen des *d*-Salzes geimpft, wobei die gleichnamigen Verbindungen sich abscheiden. Beide Antipoden rein erhalten [Purdie u. Bolam [1])].

Aethoxylbernsteinsäure mit Cinchonidin, 1 : 1. Beim Abkühlen der heiss bereiteten wässerigen Lösung scheiden sich zuerst Krystalle des *d*-Salzes aus [Purdie u. Walker [2])].

Isopropoxylbernsteinsäure mit Strychnin. Bei dem Verhältniss von 2 Base : 1 Säure krystallisirt zuerst das neutrale *l*-Salz, dann das *d*-Salz. Bei 1 : 1 scheidet sich zunächst das saure *l*-Salz aus; das *d*-Salz bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup, welcher durch Ueberführen in das neutrale Salz zum Krystallisiren gebracht werden kann. Beide Antipoden rein erhalten [Purdie u. Bolam [3])].

Pyroweinsäure mit Strychnin, 1 : 1. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet sich zuerst das *d*-Salz aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, Abscheiden der Säure und nochmaliges Ueberführen in das Strychninsalz wurde die *d*-Säure rein gewonnen, dagegen nicht die *l*-Säure [Ladenburg [4])].

Milchsäure mit Strychnin, 1 : 1. Die wässerige Lösung der fractionirten Krystallisation unterworfen gab zuerst Abscheidungen, welche bei der Umwandlung in das Ammonium- oder Zinksalz diese in der rechtsdrehenden Form lieferten, somit *l*-Milchsäure enthielten. Aus den letzten Krystallisationen wurde *d*-Milchsäure (Salze linksdrehend) gewonnen. Beide Antipoden durch oft wiederholtes Umkrystallisiren der Strychninsalze rein erhalten [Purdie u. Walker [5])].

α-Oxybuttersäure $CH_3 . CH_2 . CHOH . CO_2H$ mit Brucin. Es krystallisirt zuerst das Salz der *l*-Säure [Guye u. Jordan [6])].

Valeriansäure (2-Methylbutansäure) $CH_3 — CH_2 — {}^*CH . CH_3 — CO_2H$ (aus Aethylmethylmalonsäure) mit Brucin, 1 : 1. Beim Abkühlen der heiss bereiteten wässerigen Lösung scheidet sich zuerst das *l*-Salz aus. Durch vielfach wiederholtes Umkrystallisiren der schwerer löslichen Fractionen (*l*-Salz) liess sich die Drehung der frei gemachten Säureproben bis zu einem Maximum ($[\alpha]_D = - 17{,}85$) steigern. Die *d*-Säure konnte nicht in derselben Stärke erhalten werden. Die Ursache der schwierigen Trennung liegt in dem eigenthümlichen Umstande, dass *d*-, *l*- und *r*-valeriansaures Brucin mit einander isomorph sind. Krystallform monoklin hemimorph [Schütz u. Marckwald [7])].

[1]) Purdie u. Bolam, Chem. Soc. **67**, 946. — [2]) Purdie u. Walker, ebend. **63**, 236. — [3]) Purdie u. Bolam, ebend. **67**, 952. — [4]) Ladenburg, B. **28**, 1170. — [5]) Purdie u. Walker, Chem. Soc. **61**, 757. — [6]) Guye u. Jordan, C. r. **120**, 562. — [7]) Schütz u. Marckwald, B. **29**, 52.

Galactonsäure mit Strychnin. Das Lacton der *r*-Säure, gelöst in 70proc. Alkohol mit überschüssigem fein gepulvertem Strychnin gekocht, das Filtrat unter Zusatz von Wasser verdampft, wobei ein Theil der Base ausfällt, sodann zum dünnen Syrup gebracht. Beim Erkalten krystallisiren feine Nadeln, welche grösstentheils *d*-Salz sind. ebenso die zweite Krystallisation. In der Mutterlauge das *l*-Salz. Beide Antipoden durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Strychninsalze gewonnen. Das Lacton der *d*-Säure dreht stark nach links, dasjenige der *l*-Säure nach rechts [E. Fischer [1])].

Mannonsäure mit Morphin. Aus der durch Kochen der *r*-Säure mit Morphin hergestellten Lösung scheidet sich nach dem Abdampfen zum Syrup das *d*-Salz in Krystallen aus, welche durch Waschen mit wenig Methylalkohol von der Mutterlauge befreit werden. Nur die *d*-Säure rein erhalten [E. Fischer [2])].

Mandelsäure mit Cinchonin, 1 : 1, in kochendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen ein Krystall des *d*-Salzes zugefügt und verdunsten gelassen. Ausbeute an *d*-Salz 80 Proc. der berechneten. Die Mutterlauge gab erst nach dem Eindampfen und wochenlangem Stehen Krystalle des *l*-Salzes. Die *d*-Säure rein erhalten, die *l*-Säure wird aus Amygdalin dargestellt [Lewkowitsch [3])].

Tropasäure $C_6H_5.{}^*CH.CH_2OH.CO_2H$ mit Chinin, 1 : 1. Wird die Base, gelöst in wasserhaltigem Alkohol, zu einer heissen wässerigen Lösung der Säure gesetzt und bei 100° bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft, so scheiden sich mattweisse Krystalle des *d*-Salzes aus. Die Mutterlauge hinterliess beim weiteren Verdampfen ein Oel, welches allmälig zu glasglänzenden Krystallen des *l*-Salzes erstarrte. Beide Salze durch Umkrystallisiren gereinigt. *d*-Säure $[\alpha]_D = +71$, *l*-Säure nicht rein erhalten [Ladenburg u. Hundt [4])].

Phenyl-$\alpha\beta$-dibrompropionsäure (Zimmtsäuredibromid) $C_6H_5.{}^*CHBr.{}^*CHBr.CO_2H$. Aus der *r*-Verbindung wurde als schwerer lösliches Salz abgeschieden:

mit Cinchonin	1 B. : 2 S.	aus	alkoholischer	Lösung	die *l*-Säure	[5]),
„ Cinchonidin	1 „ : 1 „	„	benzolischer	„	„ *l*- „	[6]),
„ Conchinin	1 „ : 1 „	„	alkoholischer	„	„ *d*- „	[7]),
„ Strychnin	1 „ : 1 „	„	„	„	„ *l*- „	[8]),
„ „	1 „ : 2 „	„	„	„	„ *d*- „	[8]),
„ Brucin	1 „ : 2 „	„	„	„	„ *d*- „	[9]).

Auch bei Anwendung von 2 Mol. Säure fällt immer das neutrale Salz $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_9H_8Br_2O_2$ aus.

[1]) E. Fischer, B. 25, 1256. — [2]) Ders., B. 23, 379. — [3]) Lewkowitsch, B. 16, 1573. — [4]) Ladenburg u. Hundt, B. 22, 2590. — [5]) Erlenmeyer jun., B. 26, 1659. Hirsch, B. 27, 887. — [6]) Hirsch, B. 27, 888. — [7]) Ders., ebend. — [8]) L. Meyer jun., B. 25, 3121. Liebermann, B. 26, 247. — [9]) Hirsch, B. 27, 887.

Die Gewinnung der reinen Antipoden, welche von Liebermann[1]) mit Hülfe von Strychnin vorgenommen wurde, bietet Schwierigkeiten. Am zweckmässigsten löst man 20 g (2 Mol.) Zimmtsäuredibromid in 400 ccm absolutem Alkohol, und fügt dazu 11 g (1 Mol.) Strychnin in folgender Weise: Das Alkaloïd wird zuerst in überschüssiger Salzsäure unter Erwärmen gelöst und heiss mit Ammoniak wieder ausgefällt, wobei ein krystallinischer, leicht filtrirbarer Niederschlag entsteht; diesen wäscht man mit wenig Wasser und Alkohol aus und spritzt ihn sodann nach Durchlöcherung des Filters mit Hülfe von 220 ccm absolutem Alkohol in die Zimmtsäuredibromidlösung herunter. Nachdem die Lösung unter Erwärmen bewerkstelligt worden ist, scheiden sich beim Stehen nach 20 Stunden 20 bis 25 Proc. der angewandten Säure als Strychninsalz aus, welches rechtsdrehende Säure enthält. (Bei dem Verhältniss von 1 Mol. Base : 1 Mol. Säure krystallisirt zuerst das *l*-Salz.) Zur Abscheidung der freien Säure wird das Salz in Wasser aufgeschlemmt, verdünnte Salzsäure zugefügt, mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung nach nochmaligem Schütteln mit Wasser verdunstet. Die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = + 68{,}3$ in 12- bis 15proc. alkoholischer Lösung. Aus der Mutterlauge liess sich durch weitere Behandlung mit Strychnin (1 Mol. Base : 2 Mol. Säure) erst noch ein Theil rechtsdrehendes und sodann das Salz der *l*-drehenden Säure gewinnen. Die letztere wurde aber bloss bis zum Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 45{,}8^0$ erhalten.

Allozimmtsäuredibromid konnte mittelst Cinchonidin unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel gespalten werden, wobei das Salz der *l*-Säure auskrystallisirte. Höchste beobachtete Polarisation der Säure $[\alpha]_D = - 83{,}2$. Die *d*-Säure liess sich nicht rein erhalten [Liebermann[2])].

Phenyl-$\alpha\beta$-dichlorpropionsäure (Zimmtsäuredichlorid) mit Strychnin. 1 Mol. Base (40 g) und 1 Mol. Säure (45 g) in 500 ccm Alkohol von 99,5 Proc. gelöst gaben nach 40stündigem Stehen Krystalle des *d*-Salzes. Durch Abscheidung der Säure aus denselben und nochmaliger Behandlung mit Strychnin liess sich sofort die *d*-Säure mit der Maximaldrehung erhalten. Die Mutterlauge des zuerst abgeschiedenen Salzes lieferte nach viermaliger Verarbeitung mit Strychnin die reine *l*-Säure [Liebermann u. Finkenbeiner[3])].

Phenyldibrombuttersäure (Phenylisocrotonsäuredibromid) $C_6H_5 . {}^*CHBr . {}^*CHBr . CH_2 . CO_2H$ mit Brucin, 1 : 1, scheidet aus der alkoholischen Lösung beim Stehen *d*-Salz ab, dessen Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstabe eingeleitet wird. Ausbeute $^3/_4$ der

[1]) Liebermann, B. 26, 247. Liebermann u. Hartmann, B. 26, 829. — [2]) Liebermann, B. 27, 2041. — [3]) Liebermann u. Finkenbeiner, B. 26, 883. Finkenbeiner, B. 27, 889.

theoretischen. Dasselbe lässt sich durch Ausziehen mit so viel kochendem Alkohol, dass etwa $^1/_3$ ungelöst bleibt, ganz rein erhalten. Beim Eindampfen der Mutterlauge zur Trockniss erstarrt das *l*-Salz theilweise krystallinisch.

Bei dem Verhältniss von 1 Mol. Base : 2 Mol. Säure scheidet sich eine geringere Menge des *d*-Salzes, aber in reinerem Zustande aus [L. Meyer u. Stein [1])].

Phenyl-α-brommilchsäure C_6H_5 . *CHOH . *CHBr . CO_2H + H_2O mit Cinchonin. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt das *d*-Salz in weissen Nadeln aus; das viel leichter lösliche *l*-Salz wird als Syrup erhalten, welcher schliesslich hornartig fest wird [Erlenmeyer jun. [2])].

Isopropylphenylglycolsäure $C_6H_4 . C_3H_7$. *CH . OH . CO_2H mit Chinin und Cinchonin. Wird 1 Mol. Chinin + 1 Mol. Säure in siedendem Alkohol gelöst, sodann mit heissem Wasser versetzt und erkalten gelassen, so scheidet sich *l*-Chininsalz ab. Aus der Mutterlauge wird die Säure in Freiheit gesetzt und dieselbe in heisser wässeriger Lösung an Cinchonin gebunden. Beim Abkühlen krystallisirt zuerst das Cinchoninsalz der *d*-Säure [Fileti [3])].

$$\text{Dihydro-o-phtalsäure}\ \begin{array}{l} CH—CH_2—{}^*CH—CO_2H \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ CH—CH{=}C—CO_2H \end{array}\ \text{mit Strych-}$$

nin, 1 : 1, scheidet aus der wässerigen Lösung bei der fractionirten Krystallisation zuerst *d*-Salz aus [Proost [4])].

b) Spaltung racemischer Basen mittelst Weinsäure.

Diese zuerst von Ladenburg [5]) zur Zerlegung des synthetischen Coniins angewandte Methode wurde bis dahin in der Weise ausgeführt, dass man die racemische Base mit Hülfe gewöhnlicher *d*-Weinsäure in ein Gemenge der Bitartrate der *d*- und *l*-Base umwandelte, und diese durch Krystallisation trennte. Man konnte dadurch diejenige Modification, welche in dem schwerer löslichen Salze enthalten ist, mehr oder weniger leicht im reinen Zustande gewinnen, während dagegen die andere immer viel schwächer drehend erhalten wurde. Um auch die letztere rein darzustellen, hat Marckwald [6]) zuerst den Weg eingeschlagen, die Mutterlauge von der Fällung mit *d*-Weinsäure so zu behandeln, dass man aus derselben die Base frei macht und sie sodann durch Zusatz von *l*-Weinsäure in das *l*-Bitartrat überführt, welches Salz jetzt das krystallisirbare ist. Auf diese Weise ist die Trennung

[1]) L. Meyer u. Stein, B. **27**, 890. — [2]) Erlenmeyer jun., L. A. **271**, 159. B. **24**, 2830. — [3]) Fileti, Gazz. chim. **22**, II, 395. B. **26**, IV, 89. Ref. — [4]) Proost, B. **27**, 3185. — [5]) Ladenburg, B. **19**, 2582 (1886). — [6]) Marckwald, B. **29**, 43 (1896).

in die Antipoden vollständig. — Andere active Säuren als Weinsäure hat man noch nicht benutzt.

Die bis jetzt gespaltenen racemischen Basen sind folgende:

α-Pipecolin $CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH\,.\,CH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\rangle NH.$ Durch Sättigen der racemischen Base mit 1 Mol. Weinsäure in wässeriger Lösung, Abdampfen zum Syrup und Zufügen eines Krystallsplitters von *d*-Coniin-*d*-bitartrat erhielt Ladenburg[1]) das Salz der *d*-Base als weisse talgartige Masse abgeschieden, während die *l*-Base in der davon abgepressten Flüssigkeit sich befand. Nach mehrfachem Umkrystallisiren des festen Salzes konnte durch Destillation mit Natronlauge reines *d*-Pipecolin ($\alpha_D = + 31{,}9^0$ für 1 dm) gewonnen werden; die *l*-Base liess sich nicht isoliren. Marckwald[2]) brachte zu dem Syrup des *d*-Bitartrats der Racembase zuerst Kryställchen von saurem traubensaurem *r*-Pipecolin ($C_6H_{13}N\,.\,C_4H_6O_6 + H_2O$, monoklin), wodurch eine Krystallisation von *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat ($C_6H_{13}N\,.\,C_4H_6O_6 + 2\,H_2O$, monoklin, hemimorph) angeregt wurde. Diese Erscheinung ist eigenthümlich, da die beiden Salze in Bezug auf Krystallform und Wassergehalt verschieden sind. Durch Verreiben des Krystallbreies mit wenig Wasser, Absaugen, Lösen in heissem Wasser (etwa 4 ccm auf 10 g Salz) und Abkühlen liess sich das *d-d*-Salz völlig rein erhalten. Nachdem aus der Mutterlauge noch eine geringe Menge krystallisirbaren Productes gewonnen worden war, wurde der abgetrennte Syrup mit Natronlauge destillirt und die erhaltenen Gemenge von wenig *d*- und viel *l*-Base mittelst *l*-Weinsäure in Bitartrat übergeführt. Es schieden sich nunmehr Krystalle von *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat ab. Indem aus den Mutterlaugen die Basen nochmals frei gemacht, und wieder zuerst mit *d*-, dann mit *l*-Weinsäure behandelt wurden, konnte eine nahezu quantitative Spaltung des *r*-Pipecolins in die activen Formen ($\alpha_D = \pm 32^0$ für 1 dm) erreicht werden.

β-Pipecolin. Die Lösung des Bitartrats giebt, auf dem Wasserbade verdunstet, racemische Krystalle, in der Kälte dagegen solche des Salzes der *l*-Base. Die *d*-Base wurde nicht gewonnen [Ladenburg[3])].

α-Aethylpiperidin $CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-{}^*C\,.\,H\,.\,C_2H_5 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\rangle NH.$ Mittelst *d*-Weinsäure lässt sich die *d*-Base rein erhalten [Ladenburg[4])].

α-N-Propylpiperidin $CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH\,.\,C_3H_7 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\rangle NH.$

Synthetisches Coniin. Von Ladenburg[5]) in der Weise behandelt, dass zu der concentrirten, aber nicht bis zur Syrupdicke

[1]) Ladenburg, L. A. 247, 65. — [2]) Marckwald, B. 29, 43. — [3]) Ladenburg, B. 27, 75. — [4]) Ders., L. A. 247, 71. — [5]) Ders., B. 19, 2582. L. A. 247, 85.

abgedampften Lösung des *d*-Bitartrats Krystallsplitter von *d*-Coniin-*d*-bitartrat [mittelst natürlichem Coniin dargestellt, und rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N \,.\, C_4H_6O_6 + 2H_2O$ bildend, Schorm [1])] eingesäet wurden. Es entsteht ein Krystallbrei, aus welchem nach dem Abpressen und Umkrystallisiren die *d*-Base rein gewonnen werden kann, und zwar von dem gleichen Drehungsvermögen, wie das natürliche Coniin $[\alpha]_D = + 18{,}3^0$. — Man kann auch die mässig verdünnte Lösung der Tartrate der racemischen Base bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen, und die zuerst sich ausscheidenden Krystalle von *d*-Coniin-*d*-bitartrat durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigen [2]). — Die *l*-Form wurde nicht in reinem Zustande erhalten.

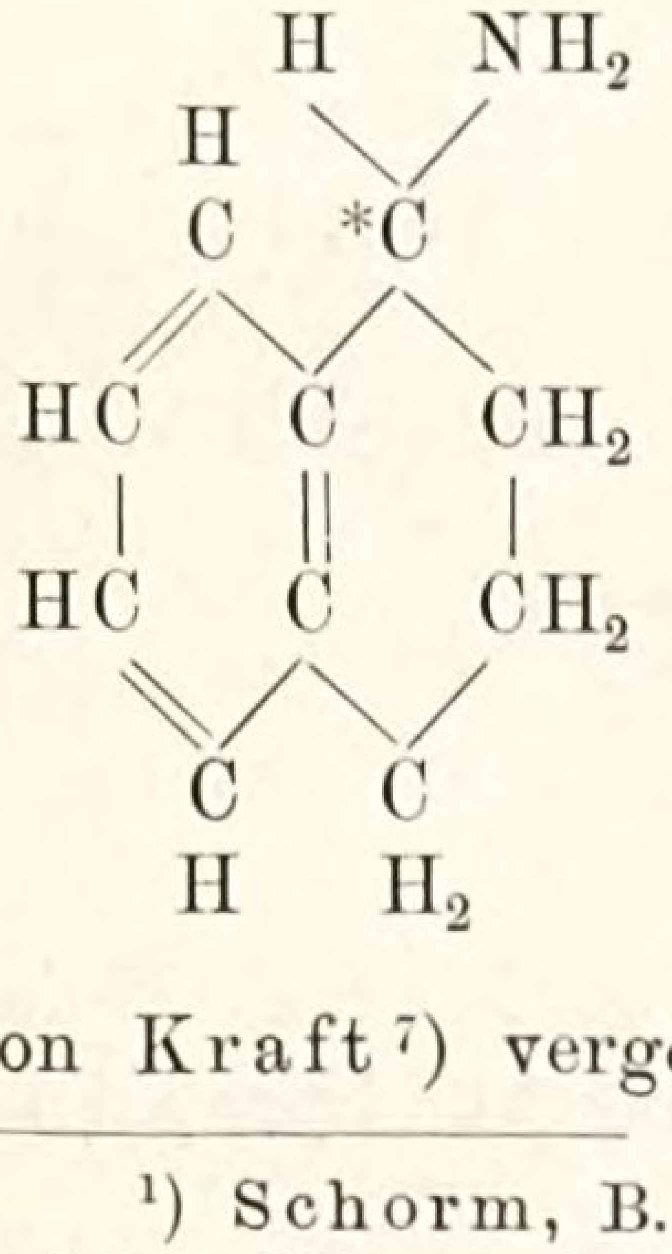
Copellidin $CH_2 < {CH_2 — {}^*CH \,.\, CH_3 \atop {}^*C.H.C_2H_5 — CH_2} > NH$. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung der Bitartrate krystallisirt zuerst das Salz der *d*-Base — Drehung des Alkaloïds: $[\alpha]_D = + 36{,}5$. — Die *l*-Form nicht rein gewonnen [Levy u. Wolffenstein [3])].

Isocopellidin. Aus der Lösung der Bitartrate scheidet sich zuerst dasjenige mit der *l*-Base in Krystallen aus, $[\alpha]_D = - 25{,}9^0$. — Die *d*-Base nicht rein erhalten (Levy u. Wolffenstein).

Propylendiamin $CH_3—{}^*CH.NH_2—CH_2.NH_2$. 1 Mol. Base + 2 Mol. Weinsäure in Wasser gelöst scheiden beim Verdunsten Krystalle aus, welche die *l*-Base enthalten, $[\alpha]_D = - 20{,}96^0$. — Die *d*-Base nicht dargestellt [Baumann [4])].

Tetrahydrochinaldin $C_6H_4 < {CH_2 — CH_2 \atop NH — {}^*CH.CH_3}$ (CH₂ und *CH verbunden). Die wässerige Lösung des Bitartrats giebt zuerst monokline, hemimorphe Krystalle des die *d*-Base enthaltenden Salzes. Drehung der Base $[\alpha]_D = + 56^0$. — *l*-Base nicht bekannt [Ladenburg [5])].

1,5-Tetrahydronaphtylendiamin. Die wässerige Lösung



des *d*-Bitartrats, zur Syrupdicke eingedampft und mit einem Krystallfragment von *d*-Coniin-*d*-bitartrat versetzt, schied Krystalle ab, welche die *l*-Base enthielten. Drehung des Salzes: $[\alpha]_D = - 7{,}5$ für $p = 3{,}96$. — Der abgesaugte Syrup gab nach mehrmonatlichem Stehen Krystalle des Bitartrats der *d*-Base. Drehung des Salzes: $[\alpha]_D = + 8{,}15^0$ für $p = 2{,}44$ [Bamberger [6])].

α-Phenyläthylamin $C_6H_5.{}^*CH.CH_3.NH_2$. Die Spaltung in der Form des Bitartrats ist zuerst von Kraft [7]) vergeblich, sodann von Lovén [8]) mit Erfolg versucht

[1]) Schorm, B. **14**, 1768. — [2]) Ladenburg, B. **27**, 3065. — [3]) Levy und Wolffenstein, B. **28**, 2270. — [4]) G. Baumann, B. **28**, 1179. — [5]) Ladenburg, B. **27**, 76. — [6]) Bamberger, B. **23**, 291. — [7]) Kraft, B. **23**, 2783. — [8]) Lovén, B. **29**, 2313.

worden. Die concentrirte warme Lösung gab beim Erkalten zuerst nadelförmige Krystalle mit $1^1/_2 H_2O$, aus denen sich unreine, schwach rechtsdrehende Base abscheiden liess; aus der Mutterlauge entstanden langsam prismatische wasserfreie Krystalle, welche stark linksdrehende Base lieferten.

3. *Spaltung mit Hülfe von Pilzen.*

34. Wie schon §. 19 erwähnt, beruht das Verfahren auf der Erscheinung, dass, wenn in Lösungen von Racemkörpern Sporen gewisser Pilze eingesäet und dem Wachsthum überlassen werden, die eine der Antipoden verschwindet, während die andere unangegriffen bleibt. Man gewinnt also immer nur eine der beiden activen Formen.

Eine Reihe allgemeiner Beobachtungen über die Wirkungsweise der Pilze sind daselbst bereits mitgetheilt worden. An dieser Stelle handelt es sich um folgende Gegenstände, welche, da sie in der chemischen Literatur bis dahin wenig berücksichtigt worden sind, eine ausführliche Beschreibung erheischen.

Angaben über die zu den Spaltungen geeigneten Pilze, deren Reincultur, und die Ausführung der Spaltversuche.

(Von Dr. P. Lindner.)

Nachdem durch die biologischen Arbeiten der letzten Jahrzehnte mittelst der Methode der Reincultur der Beweis erbracht worden ist, dass der Entwickelungsgang der meisten niederen Pilze eine gewisse Constanz aufweist, und durchaus nicht so vielseitig ist, als man früher annahm, hat auch die Speciesfrage wieder ein eingehenderes Interesse beansprucht. Der Mykologe von heute wird den grünen Schimmel auf einem Stückchen Brot oder einer Apfelsinenschale nicht ohne Weiteres als Penicillium glaucum zu bezeichnen wagen, ohne sich vorher mikroskopisch oder mittelst der Cultur orientirt zu haben. Man hat eine grössere Anzahl Arten aufstellen können, denen die grüne Färbung der Sporenmassen gemeinsam ist, die aber dennoch und trotz makroskopisch gleichartiger Erscheinungsformen wesentliche Unterschiede in morphologischer und biologischer Hinsicht aufweisen.

Wenn man sich auf Angaben in der älteren Literatur über das Penicillium glaucum zu beziehen hat, so wird man immer die Unsicherheit empfinden, ob denn der betreffende Autor wirklich den Organismus vor sich gehabt, den wir heute so bezeichnen.

Auch die Angaben über Hefen in der älteren Literatur sind heute nur mit Vorsicht aufzunehmen. Die Weinhefe ist z. B. vielfach zur Spaltung von Racemkörpern benutzt worden. Heute wissen wir, dass die Weinhefe der Praxis ein Gemenge von sehr vielen Arten sein kann.

Staats-
Bibliothek
Bamberg

Würden wir die erste beste von ihnen als Reincultur zur Verfügung gestellt bekommen, dann könnte wohl der Fall eintreten, dass wir ein ganz anderes Resultat bei einem Spaltungsversuch erhielten, als früher angegeben wurde.

Es tritt angesichts der fortgeschrittenen Erkenntniss in der Systematik der Pilze die Aufgabe in den Vordergrund, die einzelnen Arten, eine jede für sich in reiner Form, bezüglich der Wirkungen auf das Nährsubstrat zu prüfen.

Die wissenschaftlichen Bestrebungen nach dieser Richtung werden durch den glücklichen Umstand, dass es mykologische Institute giebt, wie das von Král, Prag, Kleiner Ring, welche die von den verschiedenen Autoren aufgefundenen und beschriebenen Arten sammeln und in Reinculturen weiter gezüchtet zum Verkauf anbieten, eine kräftige Förderung erhalten.

Sache des experimentirenden Chemikers bliebe dann nur noch, die erhaltene Cultur vor Infection zu schützen und sie in geeigneter Weise zu solcher Vermehrung zu bringen, dass die zu untersuchende Substanz vollständig ihrer Einwirkung zugänglich gemacht wird. Wie hierbei zweckmässig vorgegangen werden kann, wird weiter unten zu erörtern sein.

Da es aber durchaus keine Schwierigkeiten macht, Pilzsporen aus der Luft oder aus dem Wasser aufzufangen und zur Reincultur zu bringen, wird man auch oft gewissermaassen selbständig vorgehen wollen. Es wäre dann zuletzt nur dafür zu sorgen, dass man von dem rein gezüchteten Pilz eine Probe einem Mykologen zur genaueren Bestimmung der Species einsendet, ehe man die Resultate der Arbeit veröffentlicht.

Wie kann man die in der Luft oder im Wasser oder in anderen Flüssigkeiten befindlichen Pilzsporen nachweisen und rein erhalten? Gesetzt, wir wollten die Laboratoriumsluft auf Pilze untersuchen. Wir könnten hierzu Krystallisationsschalen oder Glascylinder verwerthen. Zwei über einander greifende Glasschalen oder einen mit einem Wattepfropf versehenen Glascylinder stellen wir in den Trockenschrank und erhitzen ca. zwei Stunden auf ca. 150° C.; dann drehen wir die Flamme aus und lassen in dem Trockenschrank die Gefässe erkalten. Ist dies geschehen, dann stellen wir die untere Glasschale oder den Glascylinder (Standcylinder, wie zum Spindeln von Flüssigkeiten mit dem Aërometer gebraucht) ca. eine bis zwei Stunden offen hin. Während dieser Zeit haben sich eine Anzahl Pilzkeime aus der Luft auf die inneren Gefässwandungen niedergesenkt. Wegen ihrer Kleinheit sind die Sporen dem Auge unsichtbar; wegen ihrer verhältnissmässig geringen Anzahl würden sie auch mit starken Lupen oder mit dem Mikroskop nicht aufzufinden sein. Sie werden aber deutlich sichtbar, wenn man ihnen eine günstige Nahrung darbietet, am besten eine Nährgelatine. Am bequemsten

dürfte eine Bierwürzegelatine oder Pflaumendecoctgelatine herzustellen sein. Auf 1 Liter Bierwürze oder Pflaumendecoct (beide mit ca. 10 bis 15 Proc. Extractgehalt) kann man ca. 100 g Gelatine (feinste weisse) nehmen. Die nach dem Erhitzen im Wasserbade gelöste und durch Filtration geklärte Gelatine füllt man in Reagensgläschen ab, und stellt diese, nachdem sie mit einem Wattepfropf verschlossen worden, $^1/_2$ Stunde in strömenden Dampf (Koch'schen Dampftopf).

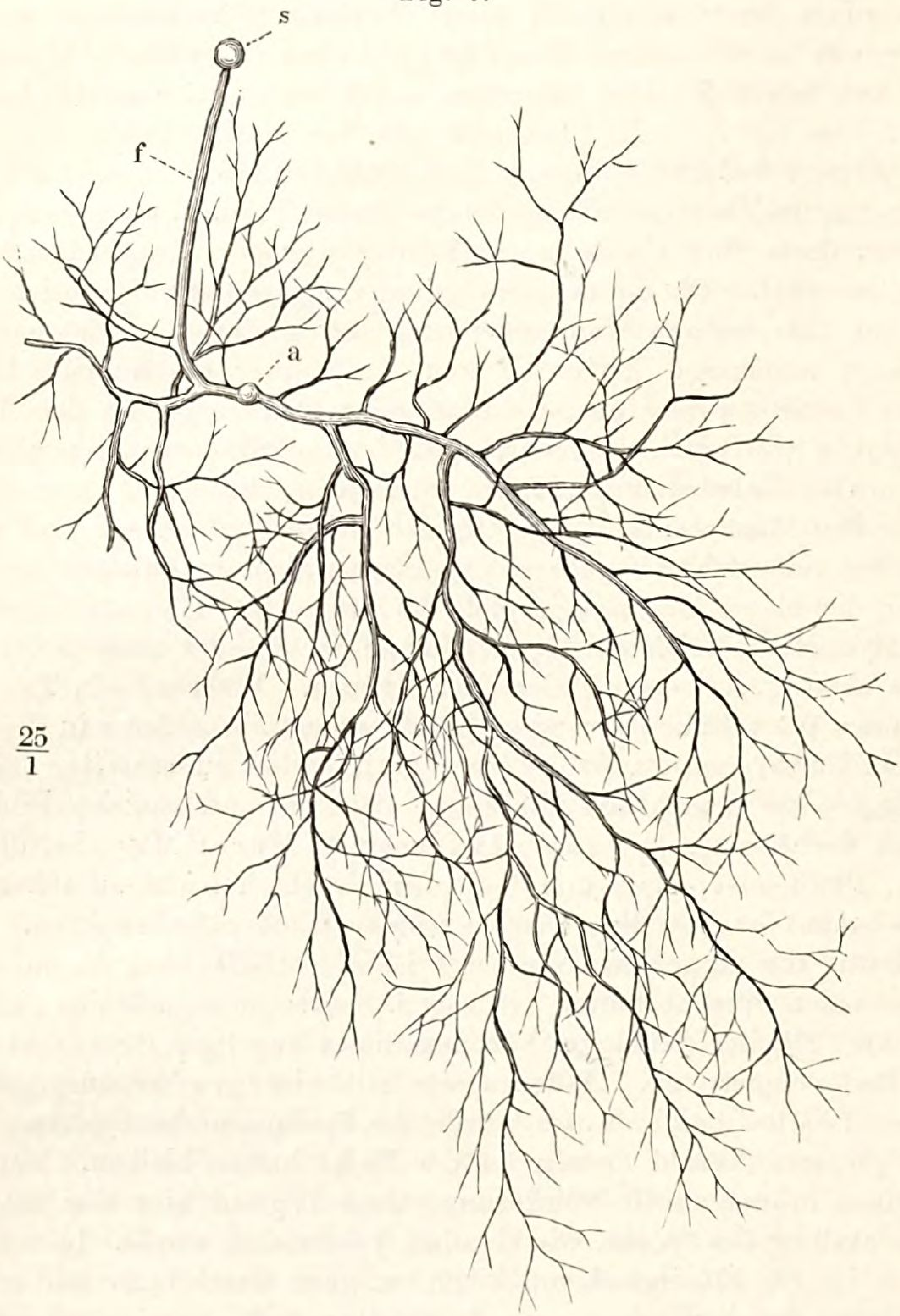
Den Inhalt je eines Gläschens giesst man mit einer Temperatur von 20 bis 30° C. in die Glasschale oder den Standcylinder.

Erstere bedeckt man mit dem Deckel und stellt sie nach dem Erstarren der Gelatine in eine feuchte Kammer, d. h. unter eine Glasglocke, deren Luft durch nasses Filtrirpapier oder dergleichen feucht erhalten wird. Die in den Glascylinder ausgegossene Gelatine lässt man an den inneren Wandungen desselben erstarren. Man hält den Cylinder annähernd horizontal und lässt unter beständigem Rollen kaltes Leitungswasser aussen überrieseln. Nach zwei bis drei Tagen beginnt in den Gelatinebelägen überall da, wo Pilzsporen eingeschlossen liegen, eine Entwickelung sichtbar zu werden, die später zu weit ausgreifenden Pilzmycelien führt. In der Mehrzahl der Fälle sind diese Mycelien rein, d. h. mit anderen Organismen nicht zusammengewachsen. Schon der blosse Augenschein giebt hier zumeist genügende Sicherheit. Als Mycelium bezeichnen wir die Summe der aus der ausgesäeten Pilzspore hervorgegangenen Fäden oder Hyphen. Während ein Theil der letzteren Wurzelfunctionen übernimmt, wächst ein anderer in die Luft (sogen. Lufthyphen), um hier zur Fructification zu schreiten (Fig. 6, a. f. S.). Die umstehende Abbildung giebt ein anschauliches Bild von diesen Verhältnissen. Es ist eine Mucorart, Mucor Mucedo, die auf Brot, Pferdemist, Malz und faulenden Früchten leicht zu bekommen ist — man braucht diese nur in feuchter Luft aufzubewahren. In *a* sehen wir die ausgekeimte Spore; *f* ist eine Lufthyphe, die an ihrer Spitze einen Sporenbehälter, ein sogen. Sporangium zu bilden sich anschickt. Mit der dunkleren Färbung dieses kugeligen Organs ist auch die Reife eingetreten. Würden wir mit einer vorher ausgeglühten Nadel dasselbe berühren, so würde die Sporangiumhaut platzen und eine grössere Anzahl Sporen an der Nadel haften bleiben. Tauchen wir diese in eine sterile Nährlösung, dann beginnt hier eine ähnliche Entwickelung der Sporen, wie sie oben beschrieben wurde. In wenigen Tagen ist die Flüssigkeit von Pilzfäden ganz durchsetzt, und an der Oberfläche tauchen schon neue Lufthyphen auf, die sich wieder zur Fructification anschicken. Ueber den Bau des Sporangiums giebt Fig. 7, S. 103, Auskunft. Die äussere Wandung, die Sporangiumhaut, ist mit zahlreichen feinen Krystallnädelchen (oxalsaurer Kalk) besetzt. Die im Inneren sichtbare Keule ist die sogenannte Columella (Säulchen); dieselbe ist in Fig. 8, S. 103, frei gelegt, nachdem das Sporangium geplatzt und entleert ist. Die Columella ist ursprünglich

nur eine einfache Querwand gewesen, durch welche das Sporangium von dem Sporangiumträger abgegrenzt wurde.

Wäre bei der Luftuntersuchung ein Penicillium glaucum eingefangen worden, dann würden wir nicht so stattliche Lufthyphen zur

Fig. 6.



Mucor Mucedo. Gestalt und Verzweigung eines ausgewachsenen Myceliums, aus der Spore *a* erwachsen. *f* Fruchtträger, *s* Sporangium. Nach Brefeld.

Entwickelung kommen sehen. Hier setzt die Fructification schon frühzeitig ein und es bildet sich nur ein ganz niedriger Rasen, der anfänglich weiss, später bläulichgrüne Sporenmassen anhäuft. Unter dem Mikroskop sehen wir an der Spitze der Lufthyphe seitliche Verästelungen

auftreten, mit fingerförmigen, sporenabschnürenden Organen, sogenannte Sterigmen. Ist eine Spore fertig gebildet, dann wird sogleich eine neue erzeugt, welche mit jener aber noch lose zusammenhängt. Dieser Process wiederholt sich und giebt bei ruhiger ungestörter Entwickelung zur Bildung prächtiger Sporenketten Veranlassung, die wie Perlenschnüre aussehen und 50 und mehr Glieder enthalten können. Siehe Fig. 9 und 10. Die Fig. 10 belehrt uns auch, dass dieser Pilz, im Gegensatz zu Mucor Mucedo, Querwände in grösserer Anzahl in den Fäden besitzt, dass diese „septirt“ sind. Um mit einer Nadel Sporen von solchem Sporenlager abzunehmen, wird man dieselbe zweckmässig erst in die sterile Nährlösung oder in steriles [1]) Wasser tauchen. Die Sporen sind nämlich

Fig. 7.

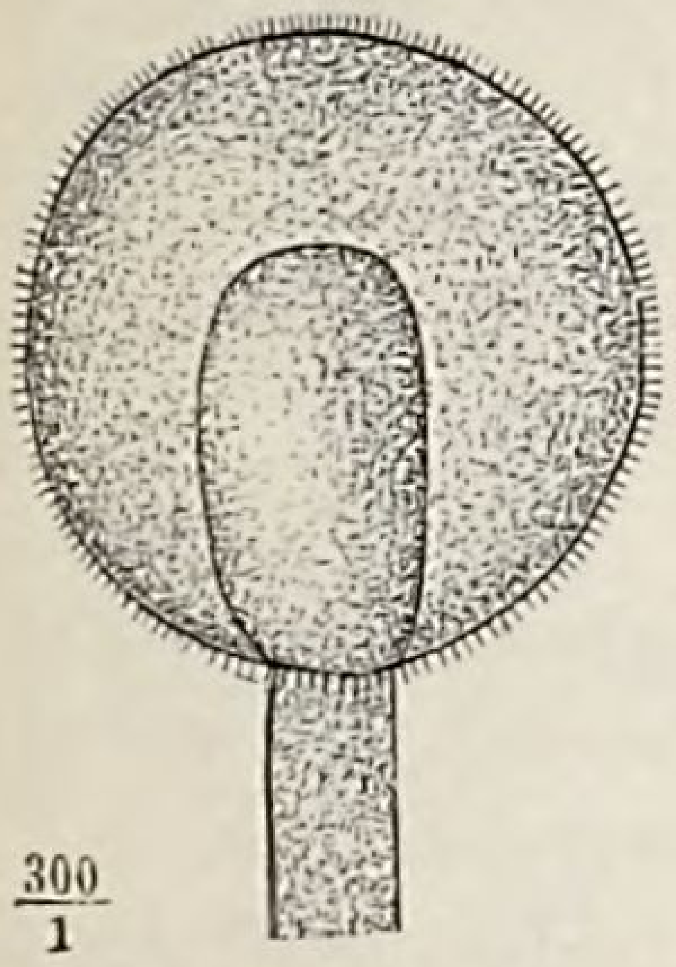
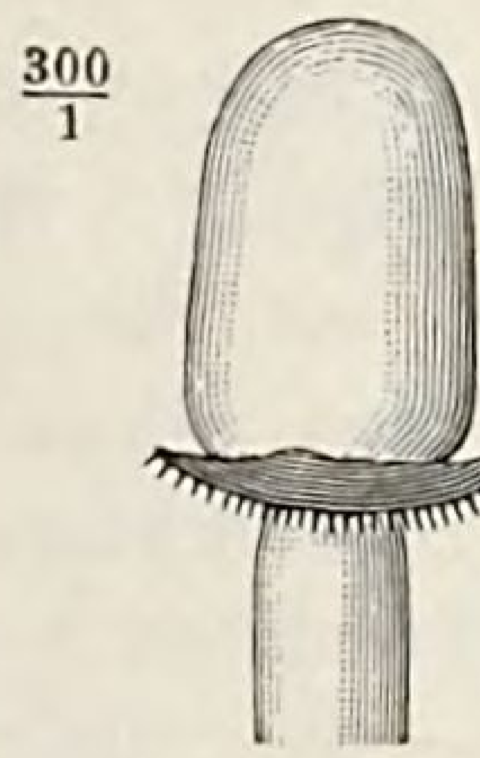
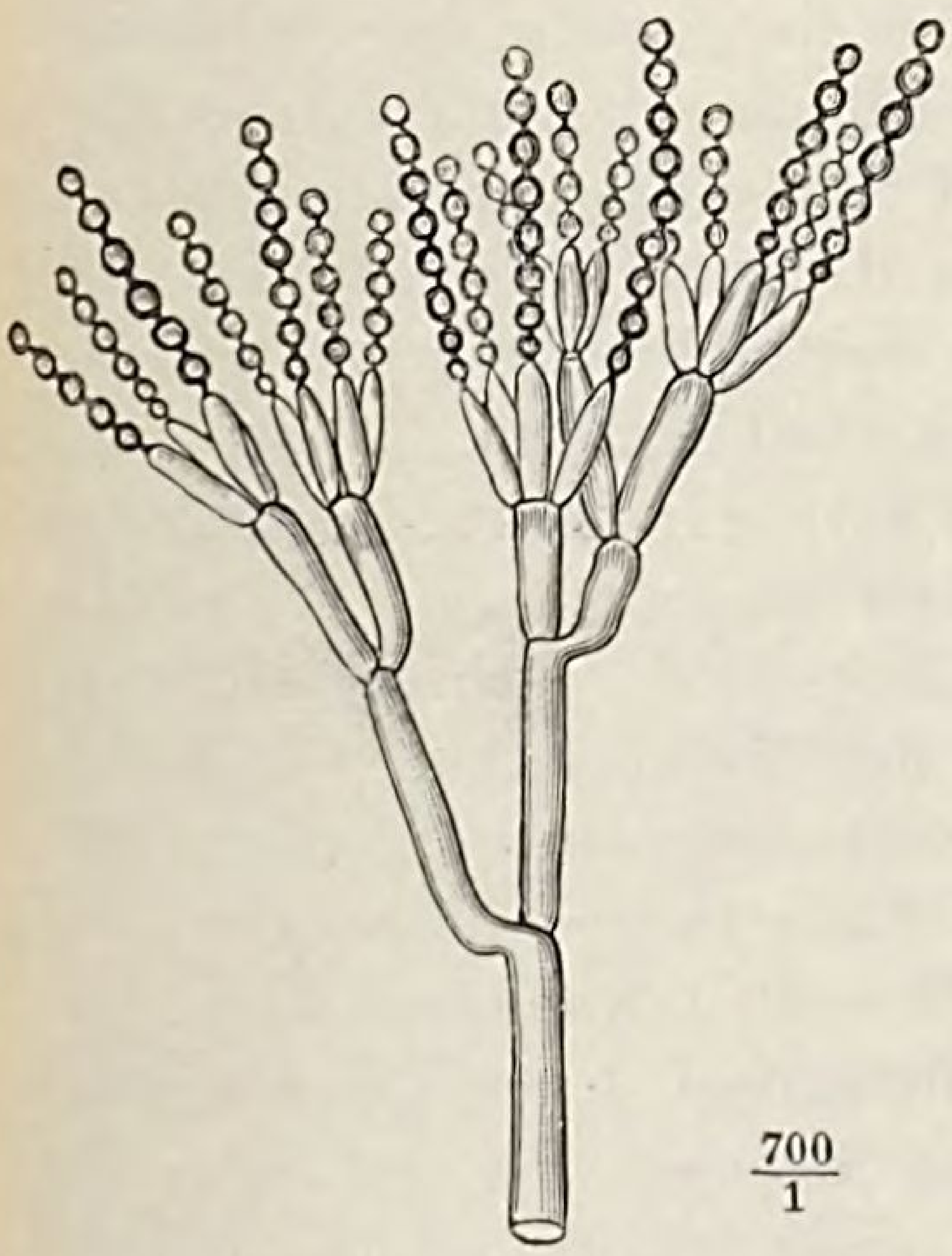


Fig. 8.



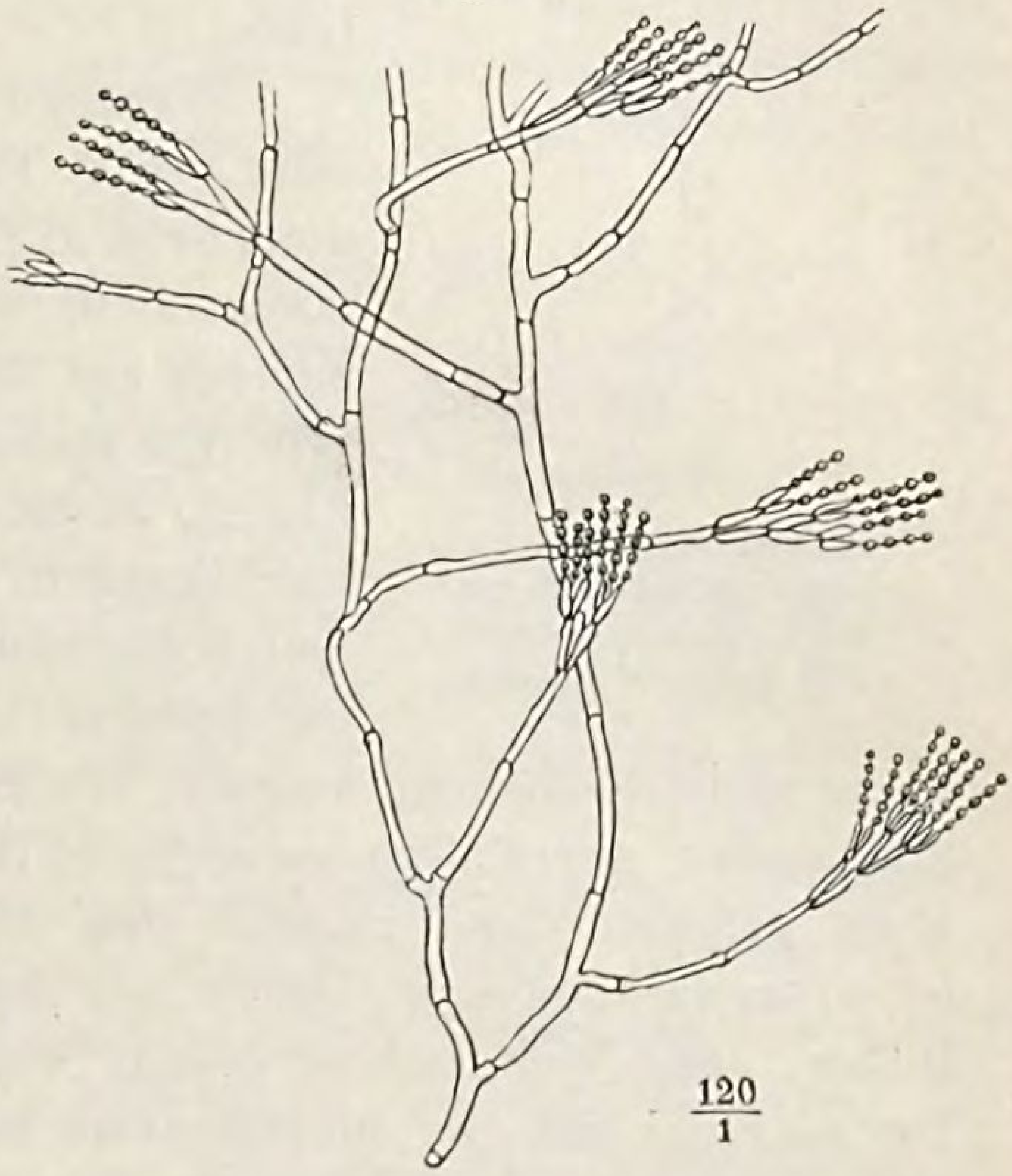
Mucor Mucedo. Fig. 7. Junge Fruchtträgerspitze. Fig. 8. Alter Fruchtträger. Nach Brefeld.

Fig. 9.



Penicillium glaucum. Fruchtträger. (Nach Brefeld, Bot. Unters. über Schimmelpilze, 1. Heft, 1872.)

Fig. 10.



Stück von ungeschlechtlich fructificirendem Penicillium. Mycelien. Nach Brefeld.

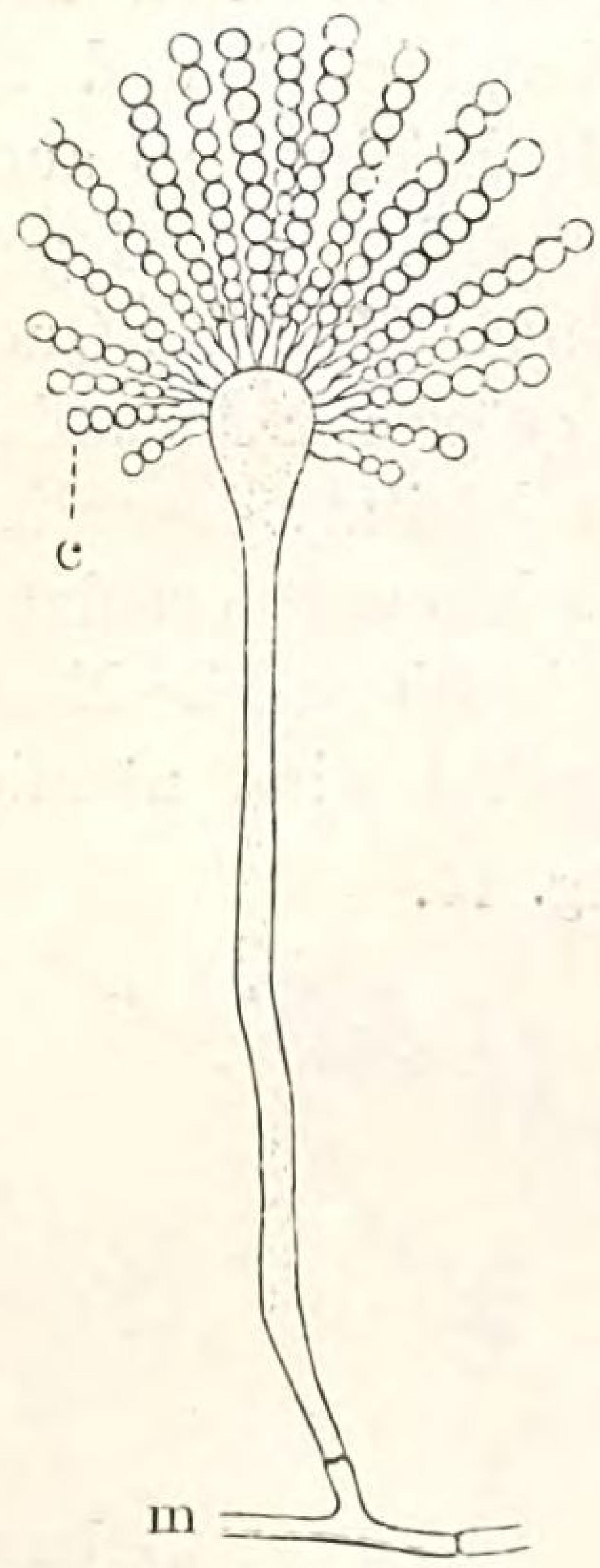
trocken und würden an der trockenen Nadel nicht gut haften bleiben. Sie sind aber auch, im Gegensatz zu den Mucorsporen, nicht sogleich

[1]) Das destillirte Wasser der Laboratorien ist nicht steril; es enthält oft 100 000 und mehr Keime pro Cubikcentimeter.

benetzbar, da ihr Inhalt und offenbar auch die Membran fetthaltig ist. Auf dem Tröpfchen an der Nadelspitze vertheilen sie sich gleichmässig in Form eines trockenen Häutchens. In Folge dieser Eigenschaften verbreitet sich dieser Pilz ausserordentlich leicht in der Luft; seine Ubiquität hat der Physiologe, der Reinculturen ansetzen will, besonders zu fürchten.

In Aussehen und Verhalten dem Penicillium glaucum nahestehend ist der Aspergillus glaucus, Fig. 11. Hier werden auch lange Sporenketten auf Sterigmen erzeugt, aber die letzteren sitzen allesammt der kolbigen Anschwellung des unverzweigten Fruchtträgers auf. Manche Arten besitzen auch verzweigte Sterigmen — die Sterigmatocystisarten.

Fig. 11.



Aspergillus glaucus. (Eurotium herbariorum.) *c* Sporenketten, *m* Mycel. Nach Kny, Wandtafeln.

Manchmal kommen Mycelien auf der Gelatine zur Ausbildung, ohne dass eine Fructification eintritt — selbst bei Penicillium- und Aspergillusarten. Da auch einzelne abgerissene Fadenstücke wieder auswachsen können, genügt es, mit der Nadel einen Theil des Myceliums auszuheben und in die Nährflüssigkeit zu übertragen.

Während sich die gewöhnlichen Schimmelpilze, wie Penicillium glaucum, Aspergillus glaucus u. a. fast immer aus der Luft einfangen lassen, trifft man Hefen seltener an. Da diese zumeist auf den süssen Früchten ihre günstigsten Entwickelungsbedingungen in der Natur finden, so ist es vorzugsweise im Herbst, dass man ihnen häufiger begegnet. Im Vergleich zu den Schimmelpilzmycelien wachsen sie recht unscheinbar in der Nährgelatine, nämlich in Form klein bleibender weisser, stecknadelknopfgrosser Colonien. Hin und wieder nur trifft man mehr in der Fläche ausgebreitete Colonien; diese gehören dann zumeist den luftliebenden Kahmhefen an. Es ist überaus schwierig, selbst bei Zuhülfenahme des mikroskopischen Bildes, ohne Weiteres zu sagen, welche Hefenart man gefunden hat. Um zu einer sicheren Identification mit einer bereits bekannten Form zu gelangen, bedarf es fast immer erst langwieriger vergleichender Culturversuche, die Wochen und Monate beanspruchen können. Will man eine von den in der Gelatine gewachsenen Colonien in flüssigen Nährlösungen weiterzüchten, so muss die Uebertragung wieder mit einer sterilen Nadel vorgenommen werden. Es genügt, wenn nur ein geringer Theil der Colonie an der Nadel haften bleibt, da selbst hier noch Tausende von entwickelungsfähigen Zellen vorhanden sein werden.

Was uns bei den Hefen besonders befremden wird, ist die Thatsache, dass physiologisch ganz verschieden wirkende Hefearten fast gar keine Unterschiede in dem Aussehen ihrer Zellen aufweisen. Wenn wir in einem kleinen Tropfen vier bis fünf verschiedene Arten vermischt haben, sind wir nachher oft nicht im Stande, aus dem mikroskopischen Bilde die zugehörigen Zellen herauszulesen. Die Zellgebilde, Fig. 12 bis 14, welche den S. ellipsoideus darstellen, können bei einer grossen Zahl von verschiedenen Bier- und Weinhefen wieder-

Fig. 12.

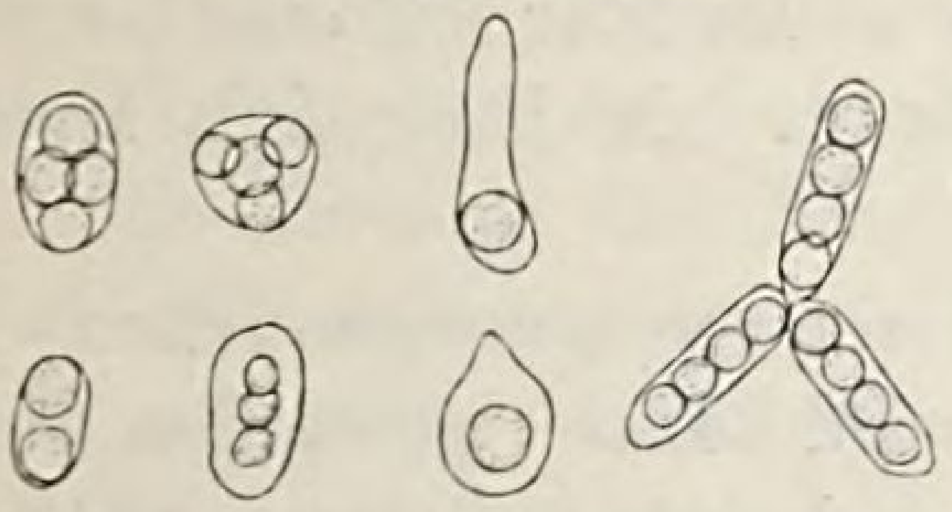


Fig. 13.

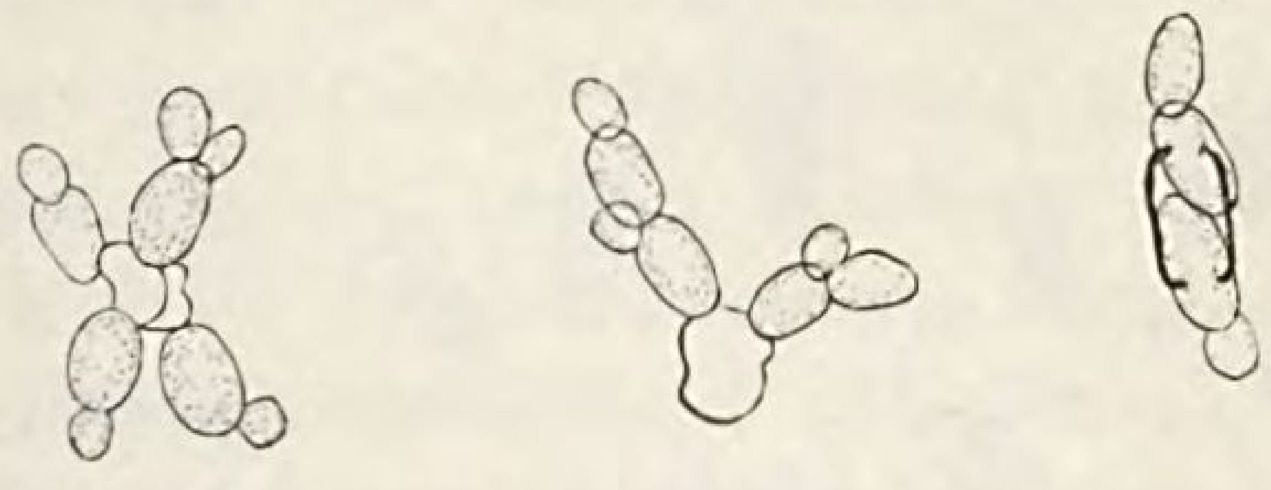
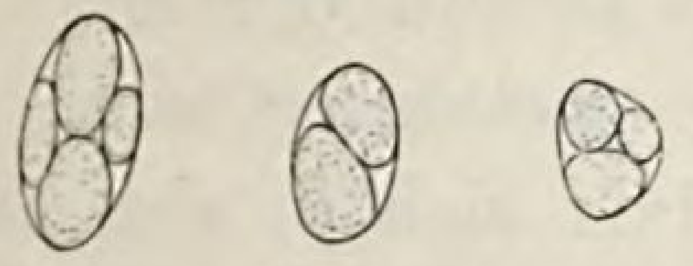


Fig. 12. Sacchar. ellips. Conidien, die nachträglich zur Sporenbildung im Inneren übergegangen sind. — Fig. 13. Sacchar. ellips. Ausgekeimte Sporen. Nach Brefeld aus F. v. Tavel, Morphologie der Pilze. Jena 1892.

kehren. Blosse Abbildungen der Zellen sind demnach ein völlig unzulängliches Mittel zur Charakterisirung einer bestimmten Hefenart.

Die Unterscheidung der in Sprossformen wachsenden Hefezellen bietet die nämlichen Schwierigkeiten, wie die Unterscheidung der Schimmelpilzmycelien, an denen keine besonderen Fruchtformen zur Entwickelung gekommen sind.

Fig. 14.



Sacchar. ellips. Sporangien, deren Sporen zur Keimung angeschwollen sind. Nach Brefeld.

Bei den Hefen giebt es ausser der Sprossung ja auch noch eine zweite Art der Fructification, nämlich durch endogene Sporenbildung. Diese Fruchtform, der wir in den beiden Abbildungen begegnen, kommt aber in den gährenden Flüssigkeiten gar nicht zur Ausbildung, und dann bietet sie auch wegen ihrer morphologischen Einseitigkeit wenig durchgreifende Unterscheidungsmerkmale für die Speciesfrage. Die Spore geht beim Auskeimen sogleich wieder in Sprossung über.

Wenn man die bei Luftuntersuchungen gefundenen Hefecolonien verwendet, ist es nothwendig, sich klar zu machen, dass wir zwar höchst wahrscheinlich reines Material erhalten haben, dass uns aber eine Garantie dafür fehlt. Letztere wird uns nur durch die von Hansen eingeführte Methode der Aufzucht von einer Zelle her geboten. — Für Hefen ist diese Art der Cultur ohne Schwierigkeit angängig. Bei den Bacterien scheitert die Anwendbarkeit der Einzelcultur oft an der winzigen Grösse derselben. Die in Gelatine heranwachsenden Colonien geben aber, im Gegensatz zu den Hefen, häufig deutliche Färbungsunterschiede, so dass man schon mit blossem Auge aus dem verschiedenen Aussehen der Colonien auf verschiedene Arten schliessen kann. Auch in Bezug auf Grösse und Gestalt der einzelnen

Zellen herrscht im Allgemeinen mehr Abwechselung. Durch Zuhülfenahme der Reincultur hat sich ebenso, wie bei den Hefen und Schimmelpilzen, herausgestellt, dass früher als einheitlich angesehene Arten in der That in mehrere Arten sich auflösten. So ist z. B. das Bacterium termo der älteren Autoren heute nicht mehr als eine bestimmte Art in Geltung geblieben, sondern ein Sammelbegriff geworden. Die verschiedenen Proteusarten, wie P. vulgaris, Zenkeri, hominis zeigen mehr oder weniger dasselbe Verhalten, das für B. termo früher angegeben worden ist. Auch bei Bacterien gilt noch der Satz, dass es leichter ist, eine Bacterie rein zu züchten, als ihre Art zu bestimmen.

Fig. 15.



Bacterium termo (Bacterium Pseudotermo). Nach A. Fischer, Pringsh. Jahrb. 27, 1 (1895).

Nach diesen vorangegangenen Bemerkungen wird klar geworden sein, dass die Versuche der älteren Autoren, die sich auf die Einwirkung von Organismen auf Racemkörper beziehen, in dem Sinne wiederholt werden müssen, dass nur in Reincultur gewonnene Organismen und keimfreie Nährlösungen angewendet werden, ferner, dass während des Versuches auf Fernhaltung jeder Infection sorgfältig geachtet wird.

Eine Nährlösung keimfrei zu machen, ist leicht, man braucht sie nur längere Zeit oder wiederholt aufzukochen, während der Hals des Kolbens mit einem Wattepfropf verstopft wird. Letzterer wird entbehrlich bei dem sogen. Pasteurkolben, dessen Hals sich in ein langes gebogenes Rohr fortsetzt.

Früher wurden die Spaltungsversuche zumeist so ausgeführt, dass man pro Liter 3 bis 5 g von dem Racemkörper und dann noch Nährsalze, z. B. 1 g Kaliumphosphat und 0,2 g Magnesiumphosphat, anwandte. Arbeitete man mit Schimmelpilzen, dann fügte man noch etwas Phosphorsäure oder Schwefelsäure hinzu, um die Bacterienwucherung fernzuhalten. Als Aussaat dienten geringe Mengen des betreffenden Organismus. Derselbe muss allmälig heranwachsen und dabei seine Spaltungskraft erst ausbilden. Es scheint mir zweckmässiger zu sein, wenn man den Versuch so einrichtet, dass man zu der Lösung des Racemkörpers gar keine Nährlösung giebt, dafür aber den Organismus in grösserer Menge zur Aussaat bringt. Letzterer wäre vorher in einer ihm besonders gut zusagenden Nährlösung heranzuzüchten. Wenn es sich z. B. um Hefen handelt, so würde man dieselben in steriler Würze oder in Weinmost oder dergleichen cultiviren, die vergohrene Flüssigkeit abziehen und den Satz mit gekochtem, nachher aber abgekühltem Wasser etwas auslaugen. Mit solchem reinen Hefenmaterial wäre dann das Gefäss mit der Lösung des Racemkörpers zu beschicken. Die Wirkung wird eine ungleich schnellere sein und es dürfte das Aufkommen anderer, etwa zufällig eingeschleppter Keime

vermieden werden. Schimmelpilze lassen sich ähnlich von der Culturlösung trennen. Die Gewinnung eines kräftigen Bacteriensediments macht schon grössere Schwierigkeiten. Ich benutze für solche Zwecke lange, 5 bis 6 cm weite, beiderseits verjüngte Glasröhren, die mit der trüben Nährlösung vollständig angefüllt und horizontal gelegt werden. Das Sediment findet hier eine grosse Oberfläche zum Absitzen und haftet an dieser auch verhältnissmässig fest, so dass es bei vorsichtigem Ausgiessen fast ganz zurückbleibt. Die Sterilisation der Rohre geschieht mittelst Ausdämpfens und nachherigen Aufsetzens eines sterilisirten Wattefilters. Die von dem Sediment abgegossene (unter Einblasen von Luft durch das Wattefilter) Nährlösung könnte durch die Lösung des Racemkörpers sogleich ersetzt werden. Nach längerer Einwirkung könnte man die erste Portion derselben abziehen und eine zweite einführen. Die Versuchsanstellung, die sich auch für Hefen und Schimmelpilze durchaus eignen dürfte, da man die zum kräftigen Wachsthum der Organismen nöthige Luft stets durch das Wattefilter einblasen kann, gestattet gewissermaassen einen continuirlichen Betrieb. Bei den Schimmelpilzen würde man die Rohre nicht ganz mit Flüssigkeit ausfüllen, sondern einen Luftraum belassen, damit sich hier eine kräftige Schimmeldecke bilden könnte. Unter dieser könnte man vielleicht auch die zum Spaltungsversuch dienende Lösung in schwachem Strome ununterbrochen durchfliessen lassen. Die Wirkung dürfte hier deswegen eine sehr vollkommene und schnelle sein, weil Organismus und Flüssigkeit so eine grosse Berührungsfläche haben.

Ueber die Bereitung von Nährlösungen, Nährgelatinen, über die Sterilisation von Gefässen und Flüssigkeiten, über die Darstellung von Reinculturen und die Weiterzüchtung derselben in grösseren Apparaten zur Massencultur möge man sich in dem Buche „Lindner, Mikroskopische Betriebscontrole in den Gährungsgewerben mit einer Einführung in die Hefereincultur, Infectionslehre und Hefenkunde. Mit vier Lichtdrucktafeln und 105 Textabbildungen. Verlag Paul Parey, Berlin, Hedemannstr. 10“ informiren. Ueber Schimmelpilze und ihre Cultur wird man in dem Buche von „Wehmer, Beiträge zur Kenntniss einheimischer Pilze“, manche Notiz verwerthen können. In Heft I sind die Citronensäure bildenden Schimmelpilze behandelt und die bisher beschriebenen grünen Schimmelpilzarten der Gattungen Aspergillus (Eurotium), Sterigmatocystis, Penicillium, Citromyces in tabellarischer Uebersicht verglichen. Heft II behandelt hauptsächlich die Fruchtfäule und die in und auf Lösungen freier organischer Säuren mit Vorliebe auftretenden Pilzformen. Heft III (noch nicht erschienen) wird eine Monographie der Gattung Aspergillus bringen. — Heft I ist 1893 in der Hahn'schen Buchhandlung, Hannover und Leipzig, die folgenden im Verlage von Gustav Fischer, Jena, erschienen.

Endlich sei noch auf das Buch von Zopf, „Die Pilze“, Breslau

1890, Verlag von Eduard Trewendt, aufmerksam gemacht, da hier das Capitel über Physiologie sehr gut bearbeitet ist.

Sehr zu empfehlen sein dürfte dem Chemiker, welcher sich mit Racemkörpern beschäftigt, der Besuch gährungsphysiologischer Laboratorien, wie solche in Berlin, München, Wien, Kopenhagen, New-York, Chicago u. a. O. bestehen. Von diesen wird er unter Umständen auch grössere Quantitäten rein gezüchteten Hefen- oder Pilzmaterials geliefert bekommen können.

Mit Hülfe von Pilzen sind nach einer von Winther[1]) gegebenen Zusammenstellung bis jetzt folgende active Formen gewonnen worden:

l-Weinsäure, von Pasteur, aus traubensaurem Ammonium, zuerst[2]) durch Zusatz einer freiwillig in Gährung gerathenen Ammoniumtartratlösung, sodann[3]) mittelst Penicillium glaucum.

d-Weinsäure erhielt Lewkowitsch[4]) durch Einwirkung eines in unreiner Penicilliumcultur vorkommenden, nicht näher bestimmten Schizomyceten (Vibrio?) auf traubensaures Ammonium.

l-Glycerinsäure aus dem racemischen Ammoniumsalz mittelst Penicillium glaucum [Lewkowitsch[5])].

d-Glycerinsäure wurde von Frankland und Frew[6]) aus *r*-glycerinsaurem Calcium, zu dessen Lösung Pepton, Nährsalze und Calciumcarbonat zugesetzt wurden, mittelst des Bacillus ethaceticus erhalten. Es entsteht linksdrehendes Calciumglycerat, aus welchem mittelst Oxalsäure rechtsdrehende freie Glycerinsäure gewonnen wird. Die Lösungen derselben geben bei längerem Erhitzen im Wasserbade ein schwer lösliches, stark linksdrehendes Anhydrid.

d-Milchsäure erhielten Lewkowitsch[7]) sowie Linossier[8]) aus gährungsmilchsaurem Ammonium mittelst Penicillium glaucum. — P. Frankland u. Mac Gregor[9]) beobachteten bei der freiwillig eingetretenen Gährung des racemischen Kalksalzes, zu welchem Calciumcarbonat, Pepton und Nährsalze gegeben worden waren, die Bildung von linksdrehendem Calciumlactat, welches rechtsdrehende freie Milchsäure liefert. Die Fleischmilchsäure dreht rechts.

d-Aethoxylbernsteinsäure, erhalten aus dem *r*-Ammoniumsalz mit Hülfe von Penicillium glaucum [Purdie u. Walker[10])]. Die Salze sind ebenfalls rechtsdrehend.

l-Asparaginsäure. Eine an der Luft schimmelnde Lösung der *r*-Säure nimmt Linksdrehung an [Engel[11])].

[1]) Winther, B. **28**, 3022. — [2]) Pasteur, C. r. **46**, 615 (1858). — [3]) Ders., C. r. **51**, 298 (1860). — [4]) Lewkowitsch, B. **16**, 1572. — [5]) Ders., B. **16**, 2720. — [6]) Frankland u. Frew, Chem. Soc. **59**, 96. — [7]) Lewkowitsch, B. **16**, 2720. — [8]) Linossier, Bull. soc. chim. [3] **6**, 10. — [9]) Frankland und Mac Gregor, Chem. Soc. **63**, 1028. — [10]) Purdie und Walker, Chem. Soc. **63**, 229. — [11]) Engel, C. r. **106**, 1734.

l-Glutaminsäure, abgespalten mittelst Penicillium glaucum [Schulze u. Bosshard[1]), Menozzi u. Appiani[2])].

Actives Leucin, in wässeriger Lösung rechts-, in salzsaurer linksdrehend, erhielten Schulze u. Likiernik[3]) aus racemischem, durch Einwirkung von Blausäure auf Isovaleraldehyd-Ammoniak dargestelltem Leucin mittelst Penicillium glaucum. Ebenso aus der von der Gährungscapronsäure abstammenden *r*-Verbindung [Schulze[4])].

Aus racemischen Zuckern wurden mit Hülfe von Bierhefe gewonnen:

l-Glucose [E. Fischer[5])].
l-Mannose [E. Fischer[6])].
l-Galactose [E. Fischer u. Hertz[7])].
l-Fructose [E. Fischer[8])].

l-*α*-Propylenglycol entstand in einer 3proc. wässerigen Lösung der aus Glycerinsäure dargestellten Racemverbindung nach dem Einsäen nicht reiner, aus Käse erhaltener Pilzculturen, wobei besonders Bacterium termo sich entwickelte. Das Präparat muss von empyreumatischen Stoffen völlig befreit sein. Als Producte des vergohrenen Theiles wurden Propionsäure und Milchsäure aufgefunden [Le Bel[9])].

Die folgenden activen Alkohole sind aus verdünnten wässerigen Lösungen der synthetisch dargestellten Verbindungen sämmtlich mittelst Penicillium glaucum abgeschieden worden:

l-Methyläthylcarbinol [Combes u. Le Bel[10])[11])].
l-Methyl-N-propylcarbinol [Le Bel[11])[12])].
l-Methylbutylcarbinol [Combes u. Le Bel[10])].
d-Aethylpropylcarbinol [Combes u. Le Bel[10])[11])].
d-Methyl-N-amylcarbinol [Le Bel[11])].

d-Methyläthylcarbincarbinol wurde durch Spaltpilze aus einem Gemisch von *r*- und *l*-Amylalkohol unter Zerstörung des letzteren erzeugt [Le Bel[13])].

d-Mandelsäure erhielt Lewkowitsch[14]) durch Eintragen weniger Sporen einer ganz reinen Penicilliumcultur in eine Lösung von 3 g des *r*-Ammoniumsalzes in ein Liter Wasser, welche mit 1,25 g

[1]) Schulze u. Bosshard, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **10**, 143. — [2]) Menozzi u. Appiani, Chem. Centralbl. 1894, I, 674. — [3]) Schulze u. Likiernik, B. **24**, 671. — [4]) Schulze, B. **26**, 56. Zeitschr. f. physiolog. Chem. **10**, 138. — [5]) Fischer, B. **23**, 2620. — [6]) Ders., B. **23**, 382. — [7]) Fischer u. Hertz, B. **25**, 1259. — [8]) Fischer, B. **23**, 389. Siehe ferner E. Fischer u. Thierfelder, B. **27**, 2031. — [9]) Le Bel, Bull. [3] **9**, 678. C. r. **92**, 532. — [10]) Combes et Le Bel, Bull. [3] **7**, 551. — [11]) Le Bel, Bull. [3] **9**, 676. — [12]) Ders., C. r. **89**, 312. Bull. [2] **33**, 106, 147. — [13]) Ders., C. r. **87**, 213. Bull. [2] **31**, 104. — [14]) Lewkowitsch, B. **15**, 1505; **16**, 1569.

Nährsalzen nebst etwas freier Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzt und sorgfältig sterilisirt war.

l-Mandelsäure bildete sich unter 12 Versuchen neunmal durch Anwendung einer unreinen Penicilliumcultur, wobei schliesslich in der Flüssigkeit Saccharomyces ellipsoideus und ein nicht näher bestimmter Spaltpilz (Vibrio?) aufgefunden wurde [Lewkowitsch[1])]. — Die aus Amygdalin dargestellte Säure ist linksdrehend.

d-Zimmtsäuredichlorid wurde abgespalten mittelst Aspergillus fumigatus sowie Hefe [Stavenhagen u. Finkenbeiner[2])].

l-Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid gewann Le Bel[3]) aus der synthetischen Verbindung bei Anwendung einer nicht ganz reinen Penicilliumcultur.

E. Entstehung der activen Isomeren.

35. 1. **Aus inactivem Material. Künstliche Darstellung activer Verbindungen.**

Die Erscheinung, dass, wenn in der Natur vorkommende active Substanzen auf synthetischem Wege dargestellt werden, die erhaltenen Producte sich stets als inactiv erweisen, hatte früher zu der Meinung geführt, es könnten die mit Drehvermögen begabten Körper nur innerhalb der pflanzlichen und thierischen Zelle entstehen. Diese besonders von Pasteur[4]) vertretene Ansicht musste aufgegeben werden, als es 1873 Jungfleisch[5]) gelang, die Weinsäure durch vollständige Synthese zu erzeugen, und zwar ausgehend vom Aethylen, welches durch Ueberführen in Aethylenbromid, Aethylencyanid, Bernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure schliesslich Traubensäure lieferte, die sich in die activen Componenten spalten liess. Nachdem man erkannt hatte, dass die Inactivität asymmetrischer künstlicher Verbindungen immer auf ihrer Racemnatur beruht, sind seitdem viele derselben in activer Form dargestellt worden. Von solchen, die in der Natur vorkommen, möge hier besonders das Coniin erwähnt werden, dessen vollständige Synthese nach Ladenburg[6]) auf folgendem Wege erreichbar ist: Ausgehend von der Essigsäure, führt man diese über in Aceton, Isopropylalkohol, Glycerin, Allylbromid, Trimethylenbromid, Trimethylencyanid, Pentamethylendiamin, Piperidin, Pyridin, α-Picolin, α-Allylpyridin, und schliesslich in α-Propylpiperidin = *r*-Coniin, aus welchem durch Spaltung mittelst Weinsäure die mit dem natürlichen Coniin identische *d*-Form erhalten wird.

[1]) Lewkowitsch, B. **16**, 1571. — [2]) Stavenhagen u. Finkenbeiner, B. **27**, 456. — [3]) Le Bel, C. r. **112**, 725. — [4]) Pasteur, C. r. **81**, 128. — [5]) Jungfleisch, Bull. [2] **19**, 194. C. r. **76**, 286. — [6]) Ladenburg, B. **22**, I, 1403. L. A. **247**, 80.

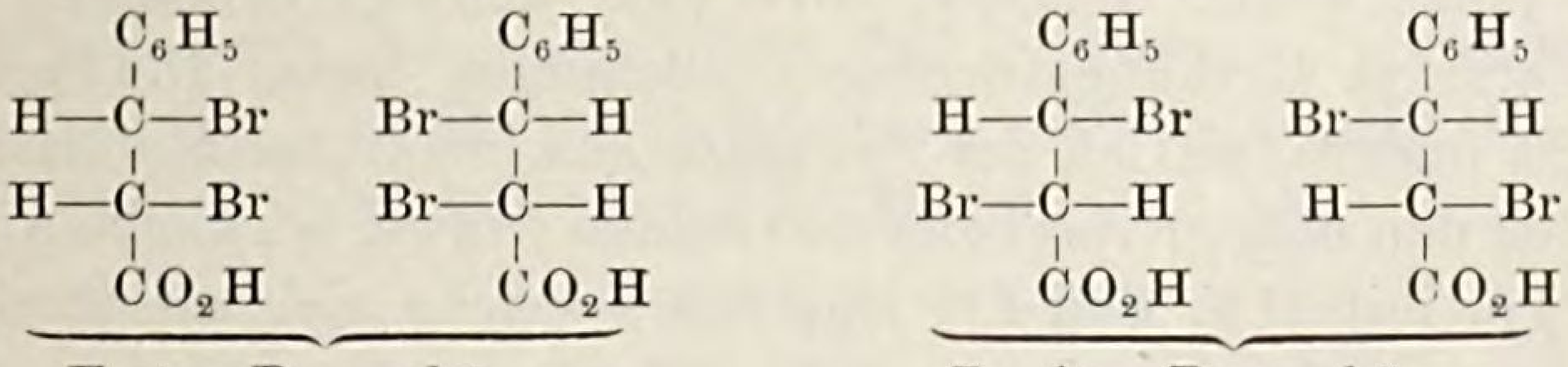
Ein besonderer Weg zur Synthese activer Verbindungen ist neulich von Boyd[1]) versucht worden, indem er prüfte, ob, im Falle die Bildung asymmetrischer Substanzen im magnetischen Felde vor sich gehen gelassen wird, etwa einer der Antipoden in vorherrschender Menge entsteht, und demnach das Product nicht ein Racemkörper ist, sondern Drehvermögen besitzt. In Gefässen, welche sich in einem Magnetfelde von 7000 bis 8000 C.-G.-S.-Einheiten befanden, wurde Benzoylameisensäure durch Einwirkung von Natriumamalgam in Mandelsäure umgewandelt, aber es zeigte sich, dass die letztere vollständig inactiv war, und zwar auch, wenn man die Reaction unter Zusatz activer Stoffe, wie Rechtsweinsäure oder Linksmandelsäure, vornahm. Ebenso entstand bei der Bromirung von Stilben racemisches Stilbenbromid. Die magnetische Drehung, welcher die Molecüle während ihrer Bildung ausgesetzt sind, hinterlässt also keine bleibende Wirkung.

Aus der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff ergeben sich, wie van't Hoff[2]) zuerst erörtert hat, bezüglich der Synthese activer Stoffe folgende Verhältnisse:

a) Wenn die aus einer symmetrischen Substanz dargestellte Verbindung nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so bildet sich stets ein einziger Racemkörper. Dasselbe ist der Fall, wenn das Molecül der entstandenen activen Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome führt, aber dabei aus zwei gleich zusammengesetzten Hälften besteht. So kann z. B. aus Bernsteinsäure nur eine racemische Dibrombernsteinsäure hervorgehen.

b) Entsteht aus dem inactiven Material ein zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltendes Molecül, welches keinen gleichhälftigen Bau besitzt, so ist die gleichzeitige Bildung von zwei racemischen Paaren möglich, deren Spaltung zu vier activen Isomeren führen muss. Die beiden Racemkörper brauchen dabei nicht in gleichen Mengen zu entstehen, sondern es kann in Folge verschiedener Stabilität derselben die Bildung der einen bei der Reaction besonders bevorzugt, die der anderen vielleicht ganz unterdrückt sein.

So wird z. B. die Zimmtsäure $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$ folgende Zimmtsäuredibromide liefern können:



Erster Racemkörper. Zweiter Racemkörper.

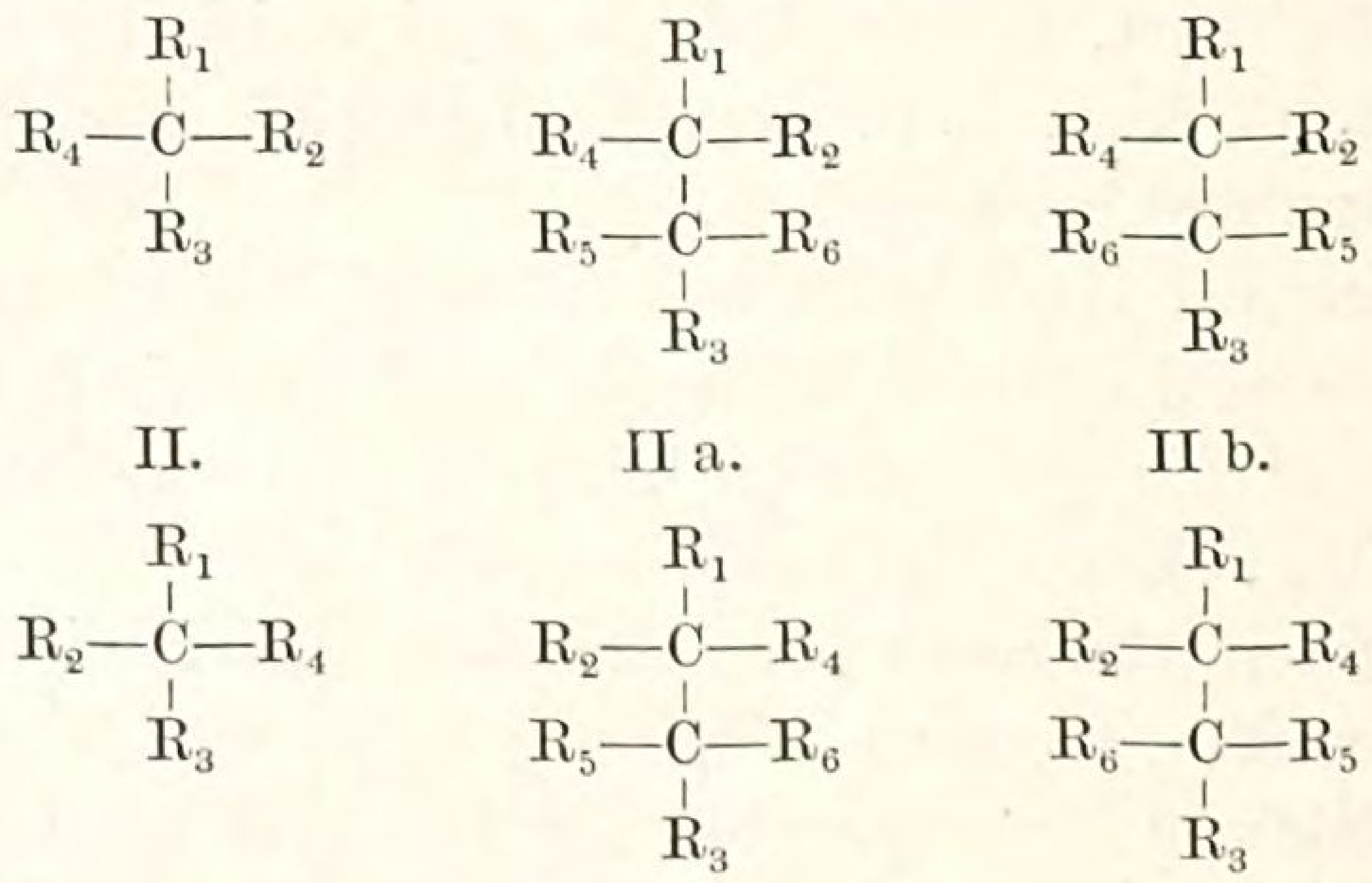
Das inactive Bromirungsproduct der Zimmtsäure enthält nach Liebermann u. Hartmann[3]) wahrscheinlich nicht die beiden Racem-

[1]) David Runciman Boyd, Inaug.-Diss., Heidelberg 1896. — [2]) Van't Hoff, La chimie dans l'espace 1875, p. 20—28. — [3]) Liebermann u. Hartmann, B. 26, 1664.

paare, sondern nur eines, dessen Spaltung bis jetzt zu Antipoden mit den Drehungen $[\alpha]_D = +55^0$ und -41^0 geführt hat. Der andere Racemkörper ist von Liebermann[1]) durch Bromirung der labilen Allozimmtsäure erhalten und annähernd in die Componenten $[\alpha]_D = +64^0$ und -71^0 zerlegt worden.

36. — 2. Aus activem Material. Hierbei können folgende Fälle auftreten:

a) Ein Körper mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom wird in eine Verbindung umgewandelt, welche deren zwei enthält. Der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie zufolge muss ein actives Molecül $CR_1R_2R_3R_4$, dessen rechtsdrehende Configuration nachstehend durch I. dargestellt werden soll, bei Einführung der Gruppe R_5—C—R_6 zwei isomere Producte I a. und I b. liefern, welche nicht zusammengehörige Antipoden sind. Sie besitzen daher verschiedene Eigenschaften und können in ungleichen Mengen entstehen. Ebenso werden aus der linksdrehenden Configuration II. die nichtantipodischen Isomeren II a. und II b. hervorgehen:



I. I a. I b. II. II a. II b.

In diesem Falle liefert also die ursprüngliche rechts- oder linksdrehende Substanz bei der chemischen Umwandlung keinen Racemkörper, sondern ein Gemenge von zwei activen Isomeren, welchen ungleich starkes Drehungsvermögen zukommen muss. Die Verhältnisse sind somit andere, als bei der Synthese aus inactivem Material.

Unter den obigen vier Isomeren bilden je zwei wirkliche Antipoden, nämlich I a. mit II b. und I b. mit II a., welche sich zu zwei Racemverbindungen vereinigen lassen. Eine Mischung dieser beiden letzteren muss entstehen, wenn man die Racemform I + II der ursprünglichen Substanz der chemischen Umwandlung unterwirft, das Reactionsproduct wird dann inactiv sein.

[1]) Liebermann, B. 27, 2037.

Selbstverständlich bleibt die Sachlage die nämliche, wenn das neue asymmetrische Kohlenstoffatom nicht durch Aufbau zugeführt, sondern aus einem in der Verbindung vorhandenen symmetrischen Kohlenstoffatom erzeugt wird.

Die obigen Verhältnisse, auf welche van't Hoff[1]) zuerst aufmerksam gemacht hat, lassen sich, wenn die in den vier Isomeren enthaltenen zwei asymmetrischen Gruppen mit $\pm A$ und $\pm B$ bezeichnet werden, auch in folgender Weise ausdrücken:

$$\text{Die ursprüngliche } + \text{ Verbindung liefert die Körper: } \begin{cases} +A +B \\ +A -B \end{cases}$$

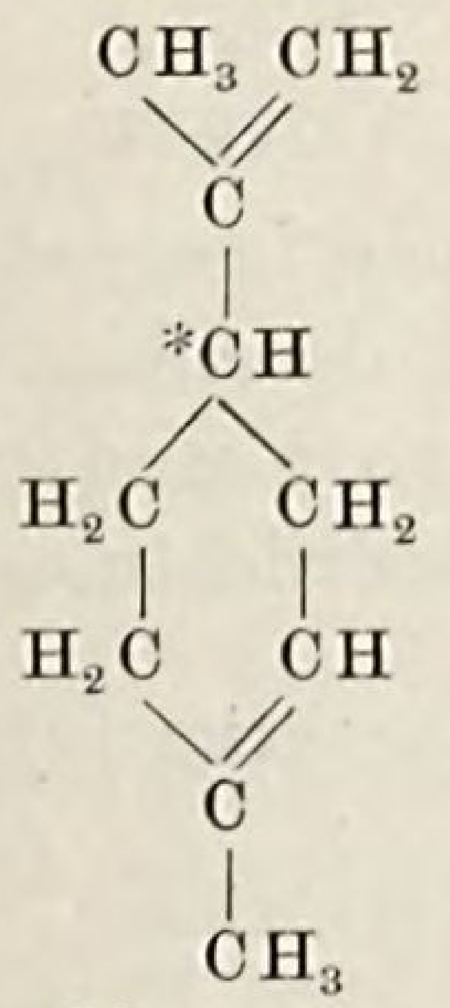
$$\text{„ „ } - \text{ Verbindung „ „ „ } \begin{cases} -A +B \\ -A -B \end{cases}$$

und die beiden Antipodenpaare sind:

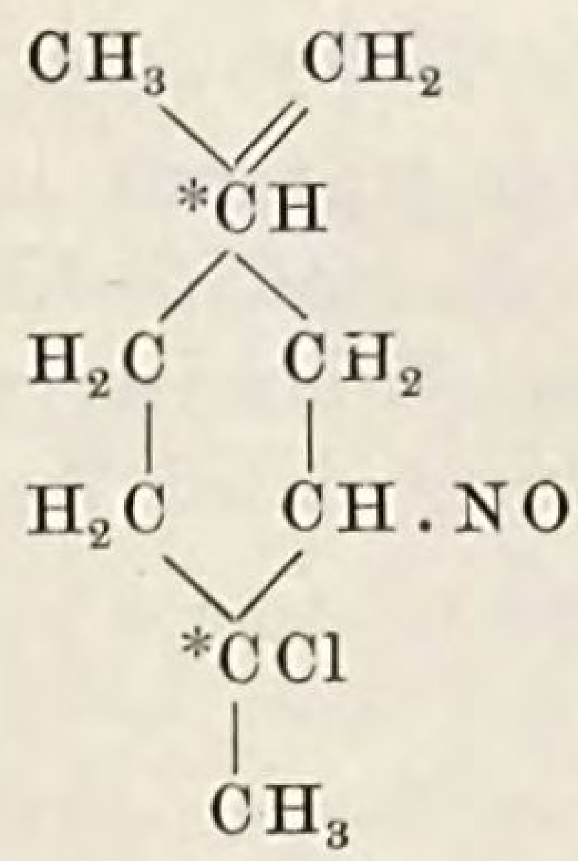
$$\left.\begin{matrix} +A+B \\ -A-B \end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix} +A-B \\ -A+B \end{matrix}\right\}.$$

Kennt man die specifischen Rotationen der vier Isomeren, so würden sich die den Gruppen A und B zukommenden Drehungswerthe berechnen lassen.

Diese theoretischen Voraussagungen sind durch die Erfahrung mehrfach bestätigt worden. Wird z. B. Limonen durch Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure unter Zusatz von Eisessig in die Nitrosochloridverbindung $C_{10}H_{16}.NOCl$ übergeführt, wobei man mit grosser Wahrscheinlichkeit hat:



Limonen



Limonennitrosochlorid

so bilden sich nach Wallach[2]) von der letzteren Substanz stets zwei Isomeren (α und β), welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether leicht getrennt werden können, und zwar entsteht aus:

+ Limonen	α-Nitrosochlorid $[\alpha]_D$	= + 313,4°
	β- „ „	= + 240,3
— Limonen	α- „ „	= — 314,8
	β- „ „	= — 242,2

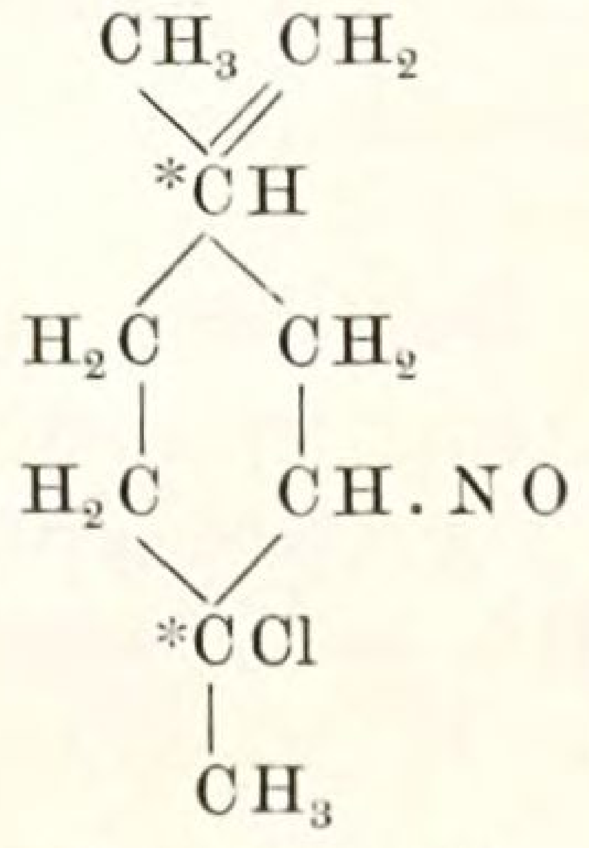
Es stellen somit einerseits die beiden α-, andererseits die beiden β-Verbindungen optische Antipoden dar.

[1]) van't Hoff, La chimie dans l'espace 1875, p. 17—28. Lagerung der Atome im Raume 1894, S. 45. — [2]) Wallach, L. A. 252, 108, 145; 270, 171.

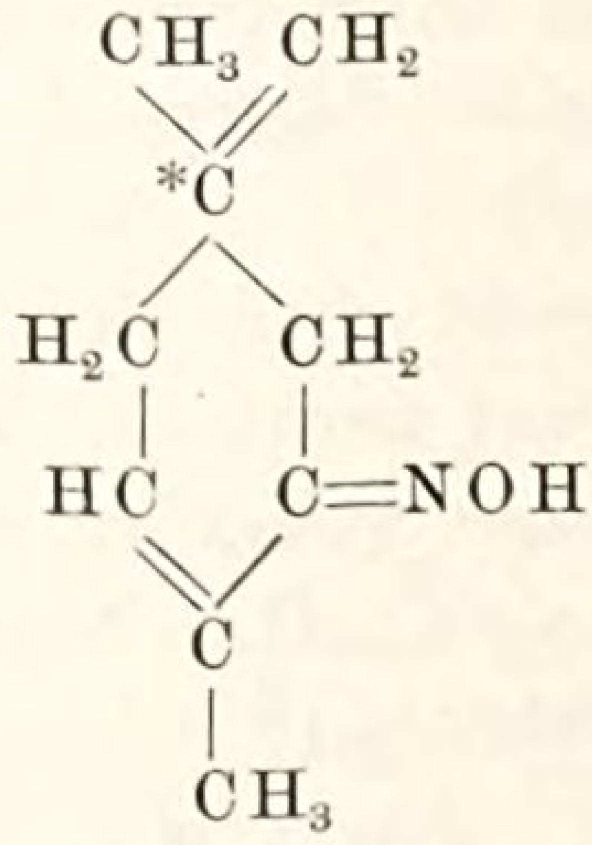
Bei der Reaction entstehen die α-Nitrosochloride stets in grösserer Menge, als die β-Verbindungen; die ersteren krystallisiren in gut ausgebildeten monosymmetrischen Prismen, lösen sich leicht in Aether und erleiden beim Aufbewahren bald Zersetzung, die letzteren sind kleinkrystallinisch, in Aether schwer löslich und viel stabiler. Chemisch verhalten sich die α- und β-Isomeren auf ganz gleiche Weise, die letzteren zeigen jedoch in Benzollösung das doppelte Moleculargewicht [Wallach [1])].

Dipenten (*d*-*l*-Limonen) liefert ein inactives Product, welches ein Gemenge von zwei Racemkörpern ist [Wallach [2])].

Von den in den Limonennitrosochloriden enthaltenen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann das eine wieder vernichtet werden. Dies geschieht, indem man jene Körper mit alkoholischer Kalilösung behandelt, wobei sie unter Austritt von H + Cl in Carvoxime $C_{10}H_{14}.NOH$ übergehen:



Limonennitrosochlorid



Carvoxim.

Das Carvoxim tritt nur in zwei Formen (*d*- und *l*-) auf, und es muss daher aus α- und β-Nitrosochlorid derselben Art das gleiche Product entstehen. Dies ist, wie Wallach [3]) fand, in der That der Fall, und zwar findet dabei Wechsel der Drehrichtung statt:

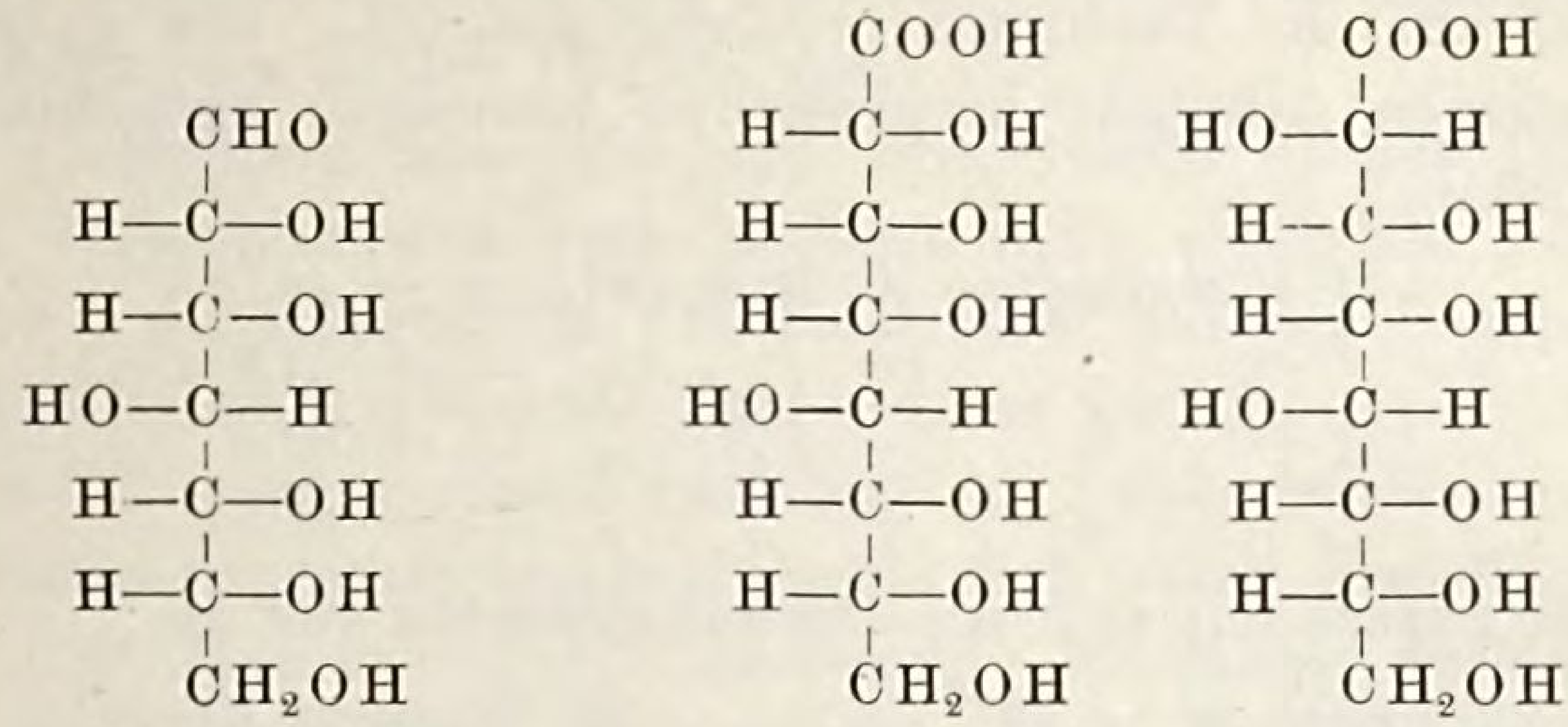
Aus + { α-Nitrosochlorid / β- „ } entsteht — Carvoxim $[\alpha]_D = -39{,}3$,

„ — { α- „ / β- „ } „ + Carvoxim „ $= +39{,}7$.

b) Wenn in einem Körper, welcher mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die Zahl der letzteren um eins erhöht wird, so finden die gleichen Verhältnisse, wie die vorhin behandelten, statt, die neue Substanz muss in zwei isomeren Formen auftreten. Die experimentelle Bestätigung hierfür hat E. Fischer [4]) geliefert, indem er fand, dass aus der — α-Glucoheptose $C_7H_{14}O_7$ ($[\alpha]_D = -19{,}7^0$ Wasser, $c = 10$) mittelst der Blausäurereaction zwei verschiedene Glucooctonsäuren $C_8H_{16}O_9$ erhalten werden, von welchen die eine als Lacton die Drehung $[\alpha]_D = +45{,}9^0$, die

[1]) Wallach, B. 28, 1308. — [2]) Ders., L. A. 270, 175. — [3]) Ders., ebend.; 246, 227. — [4]) E. Fischer, L. A. 270, 64.

andere + 23,6° (Wasser, $c = 10$) besitzt. In diesem Falle sind, wie sicher festgestellt ist, die Configurationsformeln folgende:



α-Glucoheptose Glucooctonsäuren.

Auf gleiche Weise entstehen aus der Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ zwei isomere Rhamnohexonsäuren $C_7H_{14}O_7$, deren Lacton die Drehungen $[\alpha]_D = +83{,}8^0$ und $+43{,}3^0$ besitzen [Fischer und Piloty [1])]. — Dagegen konnte aus der Mannose $C_6H_{12}O_6$ mittelst der Blausäurereaction nur eine der beiden Mannoheptonsäuren $C_7H_{14}O_8$ erhalten werden, und zwar gab *d*-Mannose ein linksdrehendes Säurelacton ($[\alpha]_D = -74{,}2^0$), *l*-Mannose dagegen ein rechtsdrehendes ($[\alpha]_D = +75{,}2^0$). Es waren also die zusammengehörigen Antipoden entstanden, welche sich auch zu einer krystallisirbaren Racemverbindung vereinigen liessen. Dieser Fall zeigt, dass die Bildung einer der beiden möglichen Isomeren besonders begünstigt sein kann [Fischer [2]), Smith [3]), Hartmann [4])].

c) Zunahme der Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome findet ferner statt bei der Vereinigung activer Basen mit activen Säuren, wobei zwei in ihren Eigenschaften von einander abweichende Antipodenpaare auftreten müssen. Von Salzen dieser Art sind folgende dargestellt worden:

Marckwald [5]) hat *d*- und *l*-*α*-Pipecolin mit *d*- und *l*-Weinsäure zu sauren Tartraten verbunden, und deren Krystallwassergehalt, Krystallform und Schmelzpunkt bestimmt. Dasselbe geschah mit dem aus racemischer Base und Säure erhaltenen Salze. Es ergab sich:

	Krystall-wasser	Krystall-form	Schmelzpunkt wasserhaltiges Salz	Schmelzpunkt wasserfreies Salz
+ weins. + Pipecolin — „ — „	2 Mol.	monoklin-hemimorph enantiomorph	65—66°	111—112°
+ „ — „ — „ + „	1 „	?	45—46°	126°
r- „ *r*- „	1 „	monoklin	85°	—

[1]) Fischer u. Piloty, B. 23, 3104. — [2]) Fischer u. Hirschberger, B. 22, 370. Fischer u. Passmore, B. 23, 2226. — [3]) Smith, L. A. 272, 182. — [4]) Hartmann, L. A. 272, 190. — [5]) Marckwald, B. 29, 43.

Die sauren Tartrate des *d*- u. *l*-Limonen-α-Nitrolbenzylamins $C_{10}H_{16}.NO.NH.CH_2C_6H_5$ wurden von Wallach und Conrady [1]) auf ihr Drehungsvermögen geprüft. Die unter Anwendung wässerigen Alkohols hergestellten Lösungen enthielten 0,97 bis 1,38 Proc. Salz:

{ + weinsaure	+ Base	$[\alpha]_D$	=	− 49,9°	
{ − „	− „	„	=	+ 51,0	
{ + „	− „	„	=	+ 69,6	
{ − „	+ „	„	=	− 69,9	

Daraus berechnen sich die Drehungswerthe für die:

+ Base = − 60°	+ Säure = + 10°
− „ = + 60	− „ = − 10

Die beiden Basen erleiden also bei der Bindung an Weinsäure eine Umkehrung ihrer Rotationsrichtung.

Ueber Salze der *d*- und *l*-Isopropylphenylglycolsäure ($[\alpha]_D = \pm 135°$) mit Chinin sowie Cinchonin liegen folgende Angaben von Fileti [2]) vor:

		Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
+ Isopropylphenylglycolsaures	− Chinin	192—193°	− 79,4°
− „	− „	204—205	− 118,4
+ „	+ Cinchonin	201	+ 136,8
− „	+ „	167	+ 83,4

Aus denselben geht wieder die Verschiedenheit der beiden nicht antipodischen Isomeren hervor.

37. 3. Bildung activer Körper in der Pflanzen- und Thierzelle.

Bei dem in der Pflanzenzelle vor sich gehenden Aufbau asymmetrischer Verbindungen aus inactivem Material könnte erstens erwartet werden, dass, wie bei der künstlichen Synthese, beide Antipoden entstehen und somit Racemkörper sich vorfinden. Zweitens wäre es möglich, dass von den verschiedenen Configurationen eines Atomcomplexes mehrere oder vielleicht alle gleichzeitig sich bilden. Soviel die Erfahrung bis jetzt gezeigt hat, tritt aber in den Pflanzen von solchen Isomeren immer bloss eines auf, und dieses ferner fast ausnahmslos nur in einer der activen Formen. So erscheint von den Hexosen allein die rechtsdrehende *d*-Glucose, von den Ketosen die linksdrehende *d*-Fructose [E. Fischer [3])], von den vier Weinsäuren nur die rechtsactive Modification. Das Gleiche zeigt sich bei ganzen Gruppen von Pflanzenstoffen, wie den Bitterstoffen und Alkaloiden, welche alle nur in einer der beiden activen Formen vorgefunden werden. In den aus verschiedenen Abiëtineenarten gewonnenen Terpentinölen, sowie in anderen

[1]) Wallach u. Conrady, L. A. 252, 148. — [2]) Fileti, Gazz. ch. 22, II, 395. B. 26, IV, 89. — [3]) E. Fischer, B. 27, 3230.

ätherischen Oelen findet sich entweder *d*-Pinen und *d*-Limonen, oder andererseits *l*-Pinen und *l*-Limonen, aber zugleich kann auch Dipenten in denselben enthalten sein, und hier liegt somit ein Fall der Bildung eines Racemkörpers in der Pflanze vor.

Eine Vorstellung über die Art, auf welche in der Pflanzenzelle aus bereits vorhandenen activen Körpern neue entstehen können, hat E. Fischer[1]) ausgesprochen. Dieselbe fusst auf der Thatsache, dass bei dem künstlichen Aufbau von Zuckern aus solchen mit einer kleineren Anzahl von Kohlenstoffatomen mittelst der Cyanhydrinreaction die einmal vorhandene Asymmetrie des Molecüls sich weiter fortpflanzt. Denkt man sich z. B. Mannose durch dreimalige einseitige Anlagerung von Blausäure in Mannononose übergeführt, und diese letztere dann so gespalten, dass wieder die ursprüngliche Hexose zurückgebildet wird, so würde das zweite Product mit 3 At. Kohlenstoff ebenfalls ein optisch actives System sein: Das eine active Molecül hätte somit ein zweites erzeugt. In derselben Weise könnte aus den activen Substanzen der Chlorophyllkörner, welch letztere nach Ansicht der Pflanzenphysiologen die Bildungsstätte des Zuckers sind, dieser Körper durch Aufnahme von Kohlensäure oder Formaldehyd, Condensation und Abspaltung entstehen. Indem er von der Pflanze weiter theilweise zur Bildung anderer organischer Substanzen benutzt wird, liefern diese den Stoff zu neuen Chlorophyllkörnern, welche abermals Zucker bereiten, und so fände eine stetige directe Forterzeugung asymmetrischer activer Molecüle statt. — Aehnliche Ansichten sind auch von Stohmann[2]) geäussert worden.

Auf welche Weise die erste active Substanz in der Pflanzenzelle entsteht, bleibt freilich unaufgeklärt, ebenso der Grund, weshalb bei den einen Körpern die Bildung der rechtsdrehenden, bei anderen der linksdrehenden Modification bevorzugt wird. Die Annahme, dass sich beide Formen gleichzeitig bilden und sodann die eine wieder vernichtet, d. h. zum Aufbau anderer Substanzen verwandt werde, erscheint unhaltbar, da der letztere Process nicht momentan stattfinden könnte, und sich in den Pflanzen zum Theil auch Racemkörper vorfinden müssten, was aber wie oben bemerkt, höchst selten der Fall ist.

Im thierischen Organismus, welcher hauptsächlich aus asymmetrischen Substanzen gebildet ist und auch solche als Nahrung erhält, kann die Bildung neuer activer Verbindungen durch Aufbau und Abbau erfolgen. Dabei liegt die Möglichkeit vor, dass an den Umsetzungen auch vorhandene inactive Körper sich betheiligen, und so in active Stoffe übergeführt werden. Dies zeigt z. B. die Beobachtung, dass in den Organismus gebrachtes Brombenzol im Harne als active Bromphenylmercaptursäure erscheint[3]).

[1]) E. Fischer, B. **27**, 3231. — [2]) Stohmann, Zeitschr. f. Biologie, Jahrg. 1894. — [3]) Jaffé, B. **12**, 1092. Baumann u. Preusse, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **5**, 309. Baumann, B. **15**, 1731.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass die Proteïnstoffe des Thierreiches und auch der Pflanzen ohne Ausnahme Linksdrehung besitzen. Die Gallensäuren drehen dagegen fast alle nach rechts.

F. Umwandlung der activen Isomeren.

38. Gegenseitige Umwandlung der Antipoden. Ein allgemeiner Weg, auf welchem active Körper zur Hälfte in ihre entgegengesetzt drehenden Antipoden sich umwandeln lassen, besteht darin, dass man dieselben in die Racemverbindungen überführt und die letzteren sodann spaltet. Auf diese Weise hat Lewkowitsch[1]) aus *l*-Mandelsäure die *d*-Säure erhalten. Indem ferner Piutti[2]) *d*-Asparagin mit Alkohol und Salzsäure behandelte, erhielt er racemischen Asparaginsäuremonoäthylester, aus welchem mittelst Ammoniak Asparagin in der Racemform zurückgewonnen und durch Krystallisation gespalten wurde. — Diese Methode hat indess nur eine beschränkte Anwendbarkeit, weil bei sehr vielen Substanzen die Racemisirung sich nur schwierig oder gar nicht ausführen lässt.

Ein ganz anderes Verfahren zur Umwandlung von Antipoden ist Walden[3]) bei der Aepfelsäure geglückt. Geht man aus von der gewöhnlichen *l*-Säure ($[\alpha]_D = -5$ bis 5,3 in Aceton, $c = 13$ bis 16) und behandelt diese mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Chloroform, vermeidet also höhere Temperatur, so entsteht active Monochlorbernsteinsäure, und zwar in rechtsdrehender Form. Indem man in derselben das Chlor wieder durch Hydroxyl ersetzt (Kochen der durch Kaliumcarbonat neutralisirten wässerigen Lösung mit Silbernitrat), resultirt Aepfelsäure, welche genau ebenso stark nach rechts dreht, wie die ursprüngliche Säure nach links. Umgekehrt liefert die so erhaltene *d*-Aepfelsäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid *l*-Monochlorbernsteinsäure, aus welcher schliesslich wieder *l*-Aepfelsäure erhalten werden kann. Man hat also einen vollständigen Kreisprocess. — Die Transformation einer der beiden Aepfelsäuren in die andere ist auch auf die Weise möglich, dass man ihren in gleichem Sinne drehenden Dimethylester mittelst Phosphorpentachlorid in Chlorbernsteinsäuredimethylester überführt, wobei sich die Rotationsrichtung umkehrt.

Eine Erklärung der eigenthümlichen Drehungs- bezw. Configurationsumsetzung, welche bei der Substitution des Hydroxyls durch Chlor bei Einwirkung von PCl_5 vor sich geht, hat Armstrong[4]) zu geben versucht.

[1]) Lewkowitsch, B. 16, 2722. — [2]) Piutti, Gazz. ch. 17, 126; J. B. 1887, 1664. — [3]) Walden, B. 29, 153. — [4]) Armstrong, Proceedings of the Chem. Soc., Nr. 162, 1896, S. 45. — Ueber eine weitere Umwandlung von *d*-Milchsäure in *l*-Milchsäure siehe Purdie u. Williamson, Chem. Soc. 69, 837 (1896).

Anderer Art sind eine Anzahl beobachteter Umwandlungen activer Körper in entgegengesetzt drehende Isomeren, insofern die letzteren nicht die wahren Antipoden der ursprünglichen Substanz sind, was daraus hervorgeht, dass als Endproducte nicht Racemkörper entstehen. Hierhin gehört die von Beckmann [1]) entdeckte Inversion von *l*-Menthon in *d*-Menthon oder umgekehrt, welche erfolgt bei Einwirkung von concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge. — Ebenso lassen sich *l*-Ecgonin und *l*-Cocaïn durch Erhitzen in rechtsdrehende Isomeren überführen [Einhorn u. Marquardt [2])].

Siehe ferner das Capitel über die Drehungsrichtung der Derivate activer Körper.

39. Gegenseitige Umwandlung activer Isomeren verschiedener Configuration. Derartige Vorgänge wurden, wie bekannt, namentlich bei den Säuren der Zuckergruppe von E. Fischer [3]) aufgefunden. Sie treten ein, wenn diese Säuren mit Chinolin oder Pyridin auf 130 bis 150° erhitzt werden, wobei der Zusatz von Basen hauptsächlich den Zweck hat, die der Reaction hinderliche Lactonbildung zu verhüten. Nach den bisherigen Erfahrungen findet eine Umlagerung von H und OH an dem mit der Carboxylgruppe verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom statt, und zwar scheint die Reaction immer umkehrbar zu sein, so dass das Product ein Gemenge der ursprünglichen Säure mit der neu entstandenen ist. So haben sich z. B. folgende stereoisomere Säuren gegenseitig in einander überführen lassen [4]):

$C_5H_{10}O_6$	*l*-Arabonsäure $A\,\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\,X$	$\rightleftarrows$	*l*-Ribonsäure $A\,\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\,X$
$C_6H_{12}O_7$	*d*-Gluconsäure $A\,\overset{\bullet}{\times}\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\,X$	$\rightleftarrows$	*d*-Mannonsäure $A\,\overset{\bullet}{\times}\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\,X$
	l-Gluconsäure $A\,\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\,X$	$\rightleftarrows$	*l*-Mannonsäure $A\,\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\overset{\bullet}{\times}\,X$
	d-Galactonsäure $A\,\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\,X$	$\rightleftarrows$	*d*-Talonsäure $A\,\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\overset{\times}{\bullet}\,X$
	l-Gulonsäure $A\,\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\overset{\bullet}{\times}\,X$	$\rightleftarrows$	*l*-Idonsäure $A\,\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\overset{\bullet}{\times}\overset{\times}{\bullet}\,X$

Ausser diesen Fällen sind noch weitere bekannt.

[1]) Beckmann, L. A. **250**, 342; **289**, 362. — [2]) Einhorn u. Marquardt, B. **23**, 468, 979. — [3]) E. Fischer, B. **23**, 799; **24**, 2137, 3622; **27**, 3193. — [4]) In den Formeln ist: $A = CH_2OH$, $X = CO_2H$, $\bullet = H$, $\times = OH$.

G. Configurationsinactive nicht spaltbare Modificationen.

40. Wie bereits in dem Capitel über die bei Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoff mögliche Anzahl von Stereoisomeren (§. 16, S. 49) erörtert wurde, kann dieser Typus bei denjenigen Molecülen auftreten, deren Formel sich in zwei gleiche Hälften theilen lässt. Die Inactivität erklärt sich aus dem entgegengesetzten, gleich starken Drehungsvermögen der beiden Theile, die sich in ihrer Wirkung compensiren.

Die Richtigkeit dieser Vorstellung folgt aus der Thatsache, dass, wenn die Symmetrie eines solchen Molecüls aufgehoben wird, ein actives Product entsteht. Dies wurde zuerst von E. Fischer[1]) nachgewiesen. Wie er fand, liefert die inactive Schleimsäure $CO_2H—(CH.OH)_4—CO_2H$ bei der Reduction racemische Galactonsäure $CHO—(CH.OH)_4—CO_2H$, welche in die activen Componenten gespalten werden konnte, und umgekehrt lassen sich die letzteren, sowie auch die Galactosen durch Oxydation in inactive, nicht zerlegbare Schleimsäure umwandeln.

Inactive Isomeren der bezeichneten Art treten in nachstehenden Classen symmetrischer Körper auf:

1. Bei kettenförmigen Verbindungen mit einer **geraden** Anzahl von Kohlenstoffatomen. In diesem Falle ist nach §. 16 die Zahl N_i der configurationsinactiven Modificationen gegeben durch $N_i = 2^{\frac{n}{2}-1}$, wenn n die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome bezeichnet. Bis jetzt sind hauptsächlich folgende Körper dieser Gruppe bekannt:

Zu denjenigen mit $n = 2$, wo $N_i = 1$ ist, gehört vor Allem die von Pasteur[2]) 1853 entdeckte Meso- (oder Anti-) Weinsäure, bei welcher zuerst die Nichtspaltbarkeit und dadurch der Unterschied von der inactiven Traubensäure (Paraweinsäure) festgestellt worden war. Die Configuration derselben, sowie diejenige des Erythrits, dessen Inactivität ebenfalls erwiesen ist, muss, wie schon §. 16 bemerkt, durch die Formeln:

```
     COOH              CH2OH
      |                  |
   H—C—OH             H—C—OH
      |                  |
   H—C—OH             H—C—OH
      |                  |
     COOH              CH2.OH
 Mesoweinsäure         Erythrit
```

dargestellt werden. — Eine weitere Anzahl solcher symmetrischer Körper, wie die di- und tetrasubstituirten Bernsteinsäuren, ferner Erythritderivate, Hydrobenzoin u. a. sind zweifellos gleichfalls inactiv.

[1]) E. Fischer, B. **25**, 1247, 1260. — [2]) Pasteur, C. r. **37**, 162. Siehe ferner Przybytek, **17**, 1415.

Von Körpern mit $n = 4$ und somit $N_i = 2$ hat man:

CH_2OH	CO.OH	CO.OH
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH
HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	CO.OH	CO.OH
Dulcit	Schleimsäure	Alloschleimsäure.

Bei den Octiten und ihren correspondirenden Säuren sind vier configurationsinactive Isomeren zu erwarten, deren Kenntniss aber noch fehlt.

In den obigen Verhältnissen tritt selbstverständlich keine Aenderung ein, wenn in die Mitte der Kette sich eine gerade Anzahl mit zwei gleichen Radicalen verbundene Kohlenstoffatome einschieben (CH_2-Gruppen), wie dies der Fall ist bei den:

Dimethyladipinsäuren (CO_2H—*CH . CH_3)—CH_2—CH_2—(*CH . CH_3—CO_2H),
Diallylbromiden . . . (CH_2Br—*CHBr)—CH_2—CH_2—(*CHBr—CH_2Br)
und anderen.

2. Bei kettenförmigen Verbindungen mit einer **ungeraden** Anzahl von Kohlenstoffatomen. — Hier ist die Zahl der möglichen Isomeren von der Art der mit dem mittleren Kohlenstoffatom verbundenen Radicale abhängig.

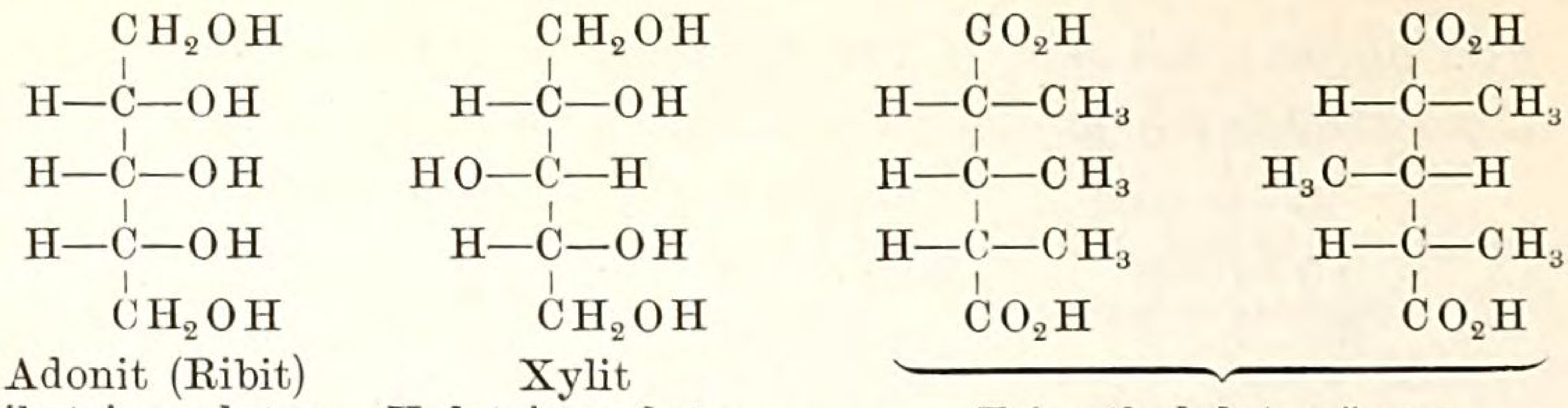
a) Ist das mittelste Kohlenstoffatom ausser mit den beiden symmetrischen Gruppen noch mit zwei unter sich gleichen Radicalen vereinigt, wie in den α-Dimethylglutarsäuren:

(CO_2H—*CH . CH_3)—CH_2—(*CH . CH_3—CO_2H),

so berechnet sich die Anzahl der inactiven Isomeren nach derselben Formel, wie bei den zur vorhergehenden Gruppe 1 gehörigen Körpern.

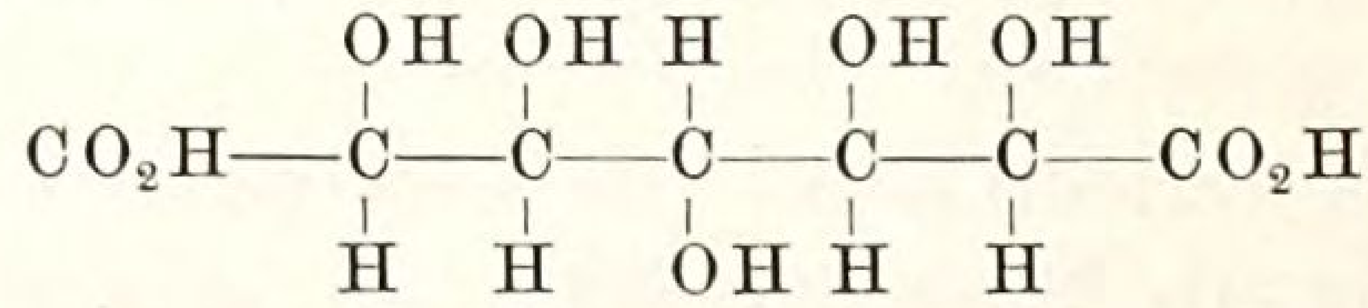
b) Wenn dagegen das mittelste Kohlenstoffatom ausser mit den beiden symmetrischen Gruppen noch mit zwei unter sich verschiedenen Radicalen verbunden ist, so resultirt die Zahl der inactiven Isomeren N_i aus der Formel: $N_i = 2^{\frac{n-1}{2}}$, wenn n die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome, und zwar das mittelste Kohlenstoffatom als ein ebensolches angesehen, bedeutet. In Wirklichkeit lässt sich indess dieses letztere nicht als ein asymmetrisches betrachten, weil, wie ein Blick auf die nachfolgenden Configurationsformeln zeigt, durch dasselbe und die damit verbundenen ungleichen Radicale eine Symmetrieebene gelegt werden kann. Schaltet man dieses mittelste Kohlenstoffatom aus, so ist dann die Anzahl der configurationsinactiven Isomeren durch den Ausdruck $N_i = 2^{\frac{n}{2}}$ gegeben.

Substanzen dieser Classe sind folgende:



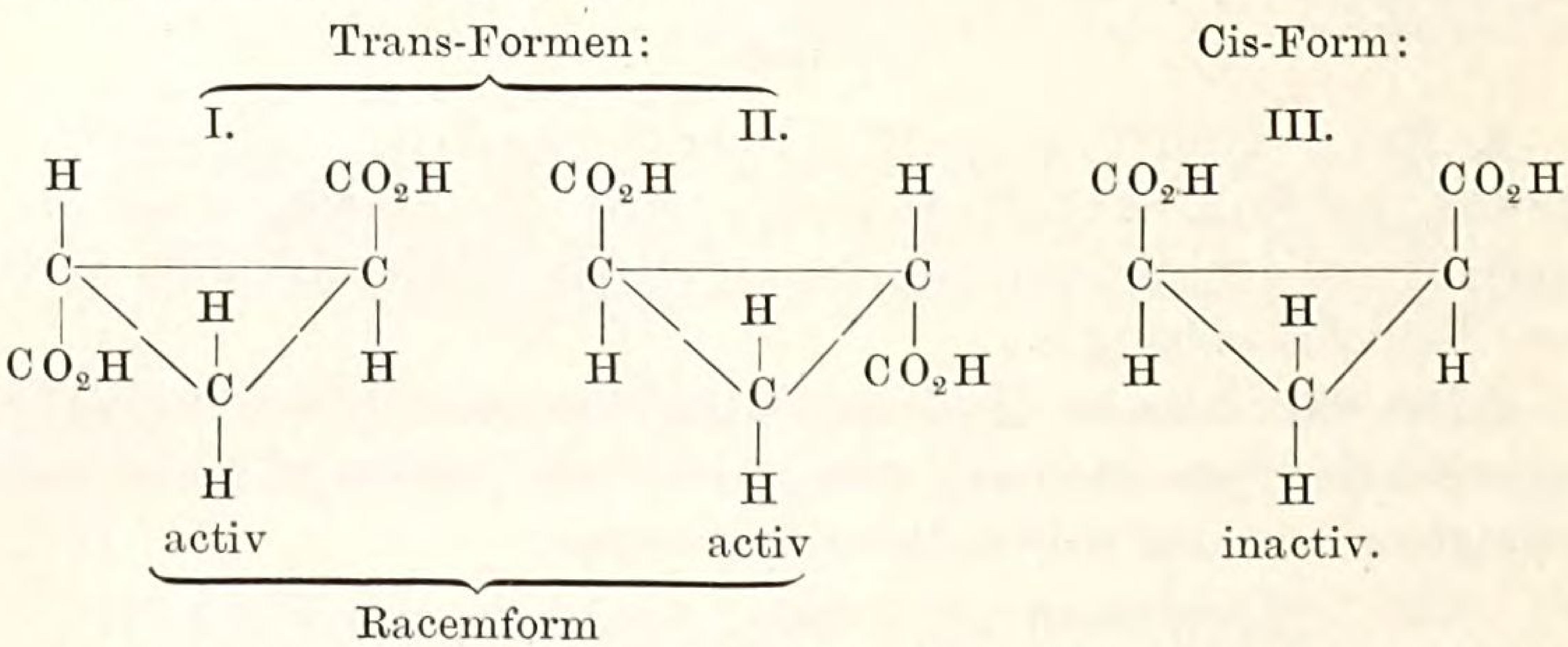
Adonit (Ribit) Ribotrioxyglutarsäure — Xylit Xylotrioxyglutarsäure — Trimethylglutarsäuren.

Körper, welche fünf oder nach der obigen Betrachtungsweise vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, geben vier inactive Isomeren, von welchen bis jetzt die α-Glucoheptanpentoldisäure:



und der α-Glucoheptit bekannt sind.

3. Bei den Cis-Formen cyklischer Verbindungen. Den einfachsten Fall bilden die 1, 2-Trimethylendicarbonsäuren, wo bekanntlich drei Isomeren möglich sind:



Die asymmetrischen Symbole I. und II., welche im Spiegelbildverhältniss zu einander stehen, entsprechen den activen Formen, während das Schema III. eine durch die Gruppe CH_2 gehende Symmetrieebene besitzt und demnach den inactiven Typus darstellt. — In analoger Weise verhalten sich die Hexahydrophtalsäuren, Hexahydroisophtalsäuren, Δ^2-Tetrahydroterephtalsäuren u. a., bei welchen die Racemmodification (Trans-Form) und die constitutionsinactive (Cis-) Form bekannt ist.

41. Unterschiede in den Eigenschaften zwischen raceminactiven und configurationsinactiven Isomeren. Solche sind beobachtet worden in Bezug auf:

a) Krystallwassergehalt. Z. B.:

Mesoweinsaures Calcium $Ca . C_4H_4O_6 + 3 H_2O$ [Anschütz[1]],
Traubensaures „ $Ca . C_4H_4O_6 + 4 H_2O$,
(*d*- u. *l*-weinsaures „ $Ca . C_4H_4O_6 + 4 H_2O$).

[1]) Anschütz, L. A. 226, 197.

Die freie Mesoweinsäure krystallisirt, wie die Traubensäure, mit 1 Mol. H_2O, die activen Weinsäuren dagegen wasserfrei.

b) Schmelzpunkt. Wie aus den nachstehenden Beobachtungen ersichtlich, liegt der Schmelzpunkt der Racemverbindungen meist höher, als derjenige der inactiven Modificationen, jedoch kann auch das umgekehrte Verhalten auftreten. Bei den letzteren Fällen, zu welchen der Erythrit und Derivate desselben gehören, ist es indessen möglich, dass nicht Racemverbindungen, sondern Mischungen vorlagen:

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Diff. $R-C$	Beobachter
Traubens., Mesoweins., wasserfrei	205—206°	140—143°	+ 64°	Bisch. u.W.[1]
Dimethylbernsteinsäure	194	120	+ 74	Walden[2]
Diäthylbernsteinsäure	192	128	+ 64	„
Diphenylbernsteinsäure	229	183 (220)	+ 46 (9)	„
Dimethylglutarsäure	122—127	99—101	+ 24,5	„ [3]
Erythrit	72	118	— 46	Griner[4]
Erythritdibromhydrin	83	135	— 52	„ [4]
Erythritdibromacetin	96	133—134	— 37,5	„
1, 2-Trimethylendicarbonsäure . .	175	139	+ 36	Buchner[5]
Hexahydrophtalsäure	215	192	+ 23	v. Baeyer[6]
Hexahydroisophtalsäure	118—120	161—163	— 43	Perkin[7]
Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure . . .	220	150—155	+ 67	v. Baeyer[8]

c) Löslichkeit. In den bis jetzt untersuchten Fällen haben sich die configurationsinactiven Formen stets leichter löslich erwiesen, als die Racemkörper. Es lösen 100 Thle. Wasser von:

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Activ	Beobachter
Weinsäuren, wasserfrei bei 15° .	17,1 Th.	125,0 Th.	132,2 Th.	Bischoff u.
Saure Kaliumtartrate bei 19° . .	0,555 „	12,5 „	0,535 „	Walden[9]
Δ^2-Tetrahydro-terephtalsäure } kaltes Wasser .	0,170 „	2,70 „	—	v. Baeyer[10]

d) Dissociationsconstante K aus dem elektrischen Leitvermögen bestimmt. In dieser Beziehung haben die vorhandenen Beobachtungen keine Regelmässigkeit ergeben:

[1]) Bischoff u. Walden, B. **22**, 1815. — [2]) Walden, Z. ph. Ch. **8**, 467. — [3]) Ders., ebend., S. 487. — [4]) Griner, C. r. **116**, 723; **117**, 553. — [5]) Buchner, B. **23**, 703. — [6]) v. Baeyer, L. A. **258**, 218. — [7]) Perkin, Chem. Soc. **59**, 813. — [8]) v. Baeyer, L. A. **251**, 308. — [9]) Bischoff und Walden, B. **22**, 1817. — [10]) v. Baeyer, L. A. **251**, 307, 308.

	Racem-inactiv	Config.-inactiv	Diff. $R—C$	Beobachter
Traubensäure, Mesoweinsäure .	0,097	0,060	+ 0,037	Walden [1])
Dimethylbernsteinsäure	0,0191	0,0123	+ 0,0068	„ [2])
Diäthylbernsteinsäure	0,0245	0,0343	— 0,0098	„
Diphenylbernsteinsäure	0,020	0,026	— 0,006	„
Dimethylglutarsäure	0,0055	0,0055	0	„ [3])

[1]) Walden, B. 22, II, 1820. Ostwald, Z. ph. Ch. 3, 372. Berthelot, Ann. chim. phys. [6] 23, 90. — [2]) Walden, Z. ph. Ch. 8, 467. — [3]) Ders., ebend., S. 487.

Zweiter Theil.

Physikalische Gesetze der Circularpolarisation.

Bei einem und demselben activen Körper hängt die Grösse des Winkels, um welchen die Polarisationsebene des durchgesandten Lichtes gedreht wird, von folgenden drei Factoren ab:

1. von der Dicke der Schicht,
2. von der Wellenlänge des Lichtstrahles,
3. von der Temperatur der activen Masse.

42. Abhängigkeit der Drehung von der Dicke der durchstrahlten Schicht.

Die hierüber von Biot[1]) im Jahre 1817 angestellten Beobachtungen haben zu folgenden Erfahrungssätzen geführt, welche sowohl für feste wie flüssige active Schichten strenge Gültigkeit haben:

1. Der Winkel, um welchen die Polarisationsebene eines Strahles von gegebener Wellenlänge gedreht wird, ist proportional der Dicke der Schicht.

2. Lässt man den Strahl durch mehrere getrennte Schichten gehen, so ist die schliessliche Ablenkung gleich der Summe der Einzelwirkungen, wenn die Schichten alle in demselben Sinne drehen, oder gleich der Differenz, im Falle sie entgegengesetztes Rotationsvermögen haben.

Zur Vergleichung der Drehung verschiedener activer Substanzen ist es nach Biot's Vorschlag gebräuchlich, die Rotationswinkel bei festen Körpern auf eine Plattendicke von 1 mm, bei Flüssigkeiten auf die Schicht von 1 dm Länge zu beziehen.

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 2, 41, 91 (1817). Ann. chim. phys. [2] 10, 63 (1819).

43. Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Wellenlänge des Strahles. — Rotationsdispersion.

Die Drehung, welche die Polarisationsebene verschiedenfarbiger Strahlen beim Durchlaufen einer activen Schicht erfährt, ist am kleinsten für rothes, am grössten für violettes Licht, sie nimmt also um so mehr zu, je kleiner die Wellenlänge des Strahles wird. Biot hatte aus seinen Messungen an Quarzplatten den Schluss gezogen, dass die Rotationswinkel α im umgekehrten Verhältnisse zum Quadrat der Wellenlängen λ stehen, indessen hat sich durch spätere Versuche dieses Gesetz nur als ein angenähertes ergeben. Eine Formel von der Form $\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2}$ mit den Constanten A und B genügt ebenfalls nicht, um die Relation auszudrücken, dagegen hat Boltzmann[1]) gezeigt, dass die Gleichung:

$$\text{(I)} \qquad \alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

sich den Beobachtungen in genügender Weise anschliesst. Noch besser stellt sich das Gesetz der Rotationsdispersion durch eine von E. Lommel[2]) auf theoretischem Wege abgeleitete Formel:

$$\text{(II)} \qquad \alpha = \frac{a}{\lambda^2\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2}$$

dar, welche die zwei Constanten a und λ_0^2 enthält.

Um die Constanten der beiden Ausdrücke für eine gegebene Substanz abzuleiten, sind die Drehungswinkel $\alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3 \ldots$, welche durch eine Anzahl Strahlen von bekannten Wellenlängen $\lambda_1\, \lambda_2\, \lambda_3 \ldots$ erzeugt werden, zu ermitteln. Man kann dann aus je zwei Bestimmungen A und B berechnen[3]), und endlich aus den Resultaten sämmtlicher möglicher Combinationen das Mittel nehmen, oder es wird die Methode der kleinsten Quadrate angewandt. Um bequeme Zahlen zu erhalten, drückt man die Wellenlängen am besten in Millimetern (zum Beispiel $\lambda_c = 0{,}0006562$) aus.

Die Formeln (I) und (II) lassen sich auch benutzen, um die Wellenlänge irgend einer Lichtart zu berechnen, indem man

[1]) Boltzmann, Pogg. Ann., Jubelbd., S. 128 (1874). — [2]) E. Lommel, Theorie der Drehung der Polarisationsebene, Wied. Ann. **14**, 523 (1881). Das Gesetz der Rotationsdispersion, Wied. Ann. **20**, 579 (1883). — [3]) Aus den Boltzmann'schen Gleichungen:

$$\alpha_{\rm I} = \frac{A}{\lambda_{\rm I}^2} + \frac{B}{\lambda_{\rm I}^4} \quad \text{und} \quad \alpha_{\rm II} = \frac{A}{\lambda_{\rm II}^2} + \frac{B}{\lambda_{\rm II}^4}$$

folgt

$$A = \frac{\frac{\alpha_{\rm I}}{\lambda_{\rm II}^4} - \frac{\alpha_{\rm II}}{\lambda_{\rm I}^4}}{\frac{1}{\lambda_{\rm I}^2\lambda_{\rm II}^4} - \frac{1}{\lambda_{\rm II}^2\lambda_{\rm I}^4}} \quad \text{und} \quad B = \frac{\frac{\alpha_{\rm I}}{\lambda_{\rm II}^2} - \frac{\alpha_{\rm II}}{\lambda_{\rm I}^2}}{\frac{1}{\lambda_{\rm II}^2\lambda_{\rm I}^4} - \frac{1}{\lambda_{\rm I}^2\lambda_{\rm II}^4}}.$$

den Drehungswinkel ermittelt, welchen sie in einer Substanz von bekannter Rotationsdispersion, z. B. Quarz, erzeugt. Wendet man die Boltzmann'sche Formel $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ an, und setzt:

$$\frac{A}{\alpha} = a \quad \text{und} \quad \frac{B}{\alpha} = b,$$

so ist zunächst der Werth:

$$\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + b} = c$$

zu bestimmen, wonach die gesuchte Wellenlänge, in Milliontel-Millimetern ($\mu\mu$) ausgedrückt, sich ergiebt zu:

$$\lambda = 10^3 \sqrt{c},$$

wenn der Berechnung von A und B Millimeter-Wellenlängen zu Grunde gelegt worden waren.

Aus der Lommel'schen Formel folgt:

$$\lambda^2 = \frac{A}{2\alpha} - B + \sqrt{\frac{A^2}{4\alpha^2} - \frac{AB}{\alpha}}.$$

Die Methoden, vermittelst deren die Drehungswinkel für eine Anzahl Strahlen von bekannter Wellenlänge gemessen, und dadurch die Rotationsdispersion eines Körpers bestimmt wurden, finden sich in Theil IV beschrieben. Die bis jetzt ausgeführten Beobachtungen beziehen sich entweder auf die Fraunhofer'schen Sonnenlinien, oder auf die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie, oder endlich auf gewisse, mit Hülfe der sogen. Strahlenfilter erhaltene nahezu monochromatische Lichtarten. Bis jetzt liegen hauptsächlich über folgende Körper genaue Angaben vor:

44. Rotationsdispersion von Krystallen.

1. *Quarz.* Hierüber liegen mehrfache Beobachtungsreihen vor, von welchen die älteren von Broch[1]) (1852), Stefan[2]) (1864), Soret und Sarasin[3]) (1876) ausgeschaltet werden können, weil bei denselben die Temperatur nicht genügend beachtet wurde, bezüglich deren zuerst Dubrunfaut[4]) und später v. Lang[5]) nachgewiesen hatten, dass sie einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Drehvermögen des Quarzes ausübt. Soret u. Sarasin[6]) haben sodann 1882 zwei neue Versuchsreihen veröffentlicht, welche sich genau auf die Temperatur

[1]) Broch, Dove's Repert. d. Phys. **7**, 115. Ann. chim. phys. [3] **34**, 119 (1852). — [2]) Stefan, Wien. Ber. **50**, II. Pogg. Ann. **122**, 631 (1864). — [3]) Soret u. Sarasin, Pogg. Ann. **157**, 447 (1876). — [4]) Dubrunfaut, C. r. **23**, 44 (1846). — [5]) v. Lang, Wien. Ber. **71**, II, 707 (1875). Pogg. Ann. **156**, 422 (1875). — [6]) Soret u. Sarasin, C. r. **95**, 635 (1882). Arch. de Genève **8**, 5, 97, 201.

20° beziehen und gegenwärtig als die zuverlässigsten zu betrachten sind. Dieselben erstrecken sich auf 29 Linien von den Wellenlängen 760—214 $\mu\mu$; die für die sichtbaren Strahlen A bis H geltenden folgen in der nachstehenden Tabelle. Zu den Beobachtungen I. hatte eine Quarzplatte von 30 mm, zu II. eine solche von 60 mm Dicke gedient. Ferner sind einige genaue Angaben von V. v. Lang [1]) beigefügt.

Quarz. Drehungswinkel für 1 mm.

Fraunhofer'sche Linien	Wellenlängen nach Angström λ in $\mu\mu$	Beobachtet von Soret u. Sarasin Temperatur 20°		Mittel	Berechnet nach der Formel von Lommel
		I.	II.		
A	760,4	12,668°*	12,628°*	12,65°	12,78°
a	718,36	14,304	14,298	14,30	14,37
B	686,71	15,746	—	15,75	15,78
C	656,21	17,318	17,307	17,31	17,34
D_2	589,513	21,684	21,696	21,69	21,70
D_1	588,912	21,727	21,724	21,725	21,74
E	526,913	27,543	27,537	27,54	27,51
F	486,074	32,773	32,749	32,76	32,69
G	430,725	42,604*	42,568*	42,59	42,51
h	410,12	47,481	47,492	47,49	47,36
H	396,81	51,193*	51,182*	51,19	50,97

Linie	λ	v. Lang Temp. 21°	Strahl	λ	v. Lang Temp. 0°	v. Lang Temp. 20°
C	656,21	17,299°	Li	670,8	16,402°	16,460°
D	589,21	21,727	Na	589,2	21,597	21,660
F	486,07	32,722	Tl	535,1**	26,533	26,611 ***

* Beobachtungen von minderer Sicherheit.
** Nach Kayser (Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tab., S. 383).
*** Berechnet aus den Angaben für 0° mittelst der Gumlich'schen Temperaturformel.

Die Beobachtungen von Soret u. Sarasin lassen sich ausdrücken durch die Boltzmann'sche Dispersionsformel mit den Constanten:

[1]) V. v. Lang, Wien. Ber. 74, II, 209 (1876).
Einige fernere Messungen hat Wasastjerna [Wied. Beibl. 15, 111 (1891)] ausgeführt, jedoch fehlt die Angabe der Temperatur. Die Drehung infrarother Strahlen in Quarz haben P. Désains [C. r. 84, 1056 (1877)], sowie Hussel [Wied. Ann. 43, 498 (1891)] und Carvallo [C. r. 114, 288; Ann. chim. phys. [6] 26, 113 (1892)] bestimmt. Auf ultraviolette Strahlen erstrecken sich die Beobachtungen von Soret u. Sarasin (l. c.).

$$\alpha = \frac{7{,}108\,2930}{10^6 . \lambda^2} + \frac{0{,}147\,7086}{10^{12} . \lambda^4}$$

(λ in Millimetern)

und ferner durch die Formel von Lommel:

$$\alpha = \frac{a}{\lambda^2\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2},$$

worin

$$\log a = 0{,}855\,5912, \quad \log \lambda_0^2 = 7{,}935\,1257 - 10$$

(λ in tausendstel Millimetern μ)

ist.

Die auf die letztere Weise berechneten Drehungswinkel finden sich in der letzten Tabelle.

Drehung des Quarzes für Natriumlicht [1]). Von den hierüber vorliegenden Bestimmungen ist als die genaueste diejenige hervorzuheben, welche neulich E. Gumlich [2]) in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt hat. Zu dieser Untersuchung dienten etwa 12 rechts- und linksdrehende runde Quarzplatten von 50 bis 60 mm Durchmesser und 1,2 bis 10,5 mm Dicke (gemessen auf 0,1 μ), welche möglichst planparallel (Dickeverschiedenheit höchstens 0,5 μ), sowie möglichst senkrecht zur optischen Axe geschliffen waren. In letzterer Hinsicht ergaben besondere Messungen, dass der Axenfehler, d. h. der Winkel zwischen Krystallaxe (optischer Axe) und der Plattennormale, nie mehr als 16′ betrug. Das angewandte Natriumlicht (Sodastangen im Knallgasbrenner) ging erst durch Prisma [3]) und Spalte, welche letztere die fremden Strahlen abblendete. Die Bestimmung der Drehungswinkel geschah am Lippich'schen Halbschattenapparat, und, um den Einfluss der Nichtplanparallelität der Platten zu eliminiren, wurden dieselben in vier um je 90° gedrehte Lagen gebracht. Behufs Ermittelung des Temperaturcoëfficienten nahm man die Messungen in einem Raume vor, dessen Temperatur zwischen 0° und 30° variirt werden konnte. Diese Versuche führten zu folgenden Resultaten:

Reines Natriumlicht wird durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke und der Temperatur 20° um

$$21{,}7182^\circ \pm 0{,}0005$$

gedreht, vorausgesetzt, dass der Lichtstrahl die Platte genau in der Richtung der Krystallaxe durchsetzt. Anderenfalls wird die Drehung stets etwas grösser; es betrug, wenn die Platten genau senkrecht zum

[1]) Siehe ferner Theil IV, A. c. 3. Die absoluten Drehungsbestimmungen des Quarzes für Natriumlicht. — [2]) E. Gumlich, Wissenschaftl. Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt **2**, 201 (1895). Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1896, S. 97. — [3]) Zwei Wernicke'sche Hohlprismen mit zimmtsaurem Aethyl gefüllt.

Strahle orientirt wurden, der Winkel in Folge der Axenfehler durchschnittlich 21,7223° ± 0,0010.

Der Rotationswinkel für rechts- und linksdrehende Platten stellte sich als völlig gleich heraus, und ferner wurde gefunden, dass Quarze von verschiedenen Fundorten (Brasilien, Japan und Schweiz) keine bestimmt nachweisbare Abweichungen zeigen.

Eine Verschiedenheit in der Wirkung ungleich lichtstarker Natriumflammen (Knallgaslampe und Landolt'scher Brenner) liess sich nicht mit Sicherheit erkennen, wenn die Reinigung des Lichtes von andersfarbigen Strahlen durch die Spectralmethode geschah. Wurde dieselbe aber mit Hülfe von Absorptionsmitteln (Lippich'sches Strahlenfilter mit Kaliumbichromat und Uranoxydulsulfat) vorgenommen, so konnten nicht unerhebliche Abweichungen auftreten.

Von anderen Beobachtern sind früher für Natriumlicht folgende Drehungswinkel bei 20° gefunden worden[1]):

Broch (1846)	21, 67.	v. Lang (1876)	21, 724.
Stefan (1864)	21, 67.	Joubert (1878)	21, 723.
Wild (1864)	21, 67.	Soret u. Sarasin (1882)	21, 723.
Mascart (1872) . . .	21, 746.	Soret u. Guye (1892/3)	21, 718 und 729.
v. Lang (1875)	21, 661.		

Einfluss der Temperatur auf das Drehvermögen des Quarzes. Derselbe äussert sich, wie zuerst v. Lang[2]) nachwies, in dem Sinne, dass mit steigender Erwärmung der Rotationswinkel wächst. Die Zunahme lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken, in welchen α_t den Winkel bei höherer und α_0 denjenigen bei einer niedrigeren Temperatur bedeutet.

Innerhalb mittlerer Temperaturen fand Gumlich[3]) für rechts- und linksdrehenden Quarz in Bezug auf Natriumlicht:

$$\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_3144\,t + 0{,}0_6146\,t^2)$$

und für geringe Temperaturdifferenzen:

$$\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_3147\,t)$$

(geltend zwischen 0° und 30°.)

Damit stimmen einige früher von anderen Beobachtern gegebene Coëfficienten überein, nämlich:

v. Lang[4]) . . . $\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_3149\,t)$, geltend zwischen 20° und 100°,
Sohncke[5]) . . . $\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_3148\,t)$, „ „ 23° „ 100°,
Joubert[6]) . . . $\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_3149\,t)$, „ „ 0° „ 100°,
„ . . . $\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_31463\,t + 0{,}0_7329\,t^2)$ —20° „ 100°.

Für niedrige Temperaturen fanden Soret u. Guye[7]):

$\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_31326\,t)$, geltend zwischen —55° und +23°,
$\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_31265\,t)$, „ „ —72° „ +18°.

[1]) Siehe Gumlich, a. a. O., S. 246. — [2]) v. Lang, Pogg. Ann. **156**, 422 (1875). — [3]) Gumlich, Wissensch. Abh. d. Phys.-techn. Reichsanstalt **2**, 230 (1895). — [4]) v. Lang, a. a. O. — [5]) Sohncke, Wied. Ann. **3**, 516. — [6]) Joubert, C. r. **87**, 497. — [7]) Soret u. Guye, C. r. **115**, 1295; **116**, 75.

Bei hohen Temperaturen nimmt nach Le Chatelier[1]) die Drehung in unregelmässiger Weise zu. Auf Grund der von ihm gemachten Beobachtung, dass der Quarz bei 570° eine plötzliche Aenderung seiner Dimensionen erfährt, giebt er folgende Formeln:

Zwischen 0° und 570° ist:

$$\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}0_4 96\,t + 0{,}0_6 217\,t^2).$$

Bei 570° tritt ein Zuwachs ein von $\varDelta\alpha = 0{,}043\,\alpha_0$.

Oberhalb 570° gilt der Ausdruck[2]):

$$\alpha_t = \alpha_0\,[1{,}165 + 0{,}0_4 15\,(t - 570^0)].$$

Die von Le Chatelier gefundenen Drehungswinkel sind:

t	Diff.	$\lambda = 656$ $= C$	$\lambda = 589$ $= D$	$\lambda = 518$	$\lambda = 500$	$\lambda = 448\,\mu\mu$ Mg-Linie
20°		17,25	21,72	28,62	30,78	39,24
	260					
280		18,06	22,68	29,82	32,16	40,80
	135					
415		18,60	23,40	30,60	32,90	42,00
	145					
560		19,38	24,30	32,04	34,56	44,10
	40					
600		20,10	25,26	33,18	35,76	45,60
	300					
900		—	25,32	33,24	36,00	45,84

Die Zahlen lassen die plötzliche starke Zunahme zwischen 560 und 600° erkennen.

Nach v. Lang[3]), Sohncke[4]) und Le Chatelier[5]) soll der Temperaturcoëfficient für Strahlen von jeder Wellenlänge constant bleiben, jedoch dürften genauere Untersuchungen in dieser Beziehung wahrscheinlich Unterschiede erkennen lassen.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Rotation des Quarzes von Ch. Soret und Ch. Eug. Guye[6]) genau untersucht worden. Für eine Platte, welche bei der Temperatur 12° die Dicke von 1 mm besitzt, wurden nachstehende Drehungswinkel des Natriumstrahles erhalten:

$t =$	−71,5°	−55,3°	−42,3°	0°	+17,7°	+22,7°,
$\alpha_D =$	21,470	21,505	21,537	21,655	21,719	21,730.

Dieselben lassen sich durch die oben angeführte Interpolationsformel von Joubert mit genügender Annäherung ausdrücken.

2. *Natriumchlorat* $NaClO_3$. Die Drehungswinkel der regulären Krystalle wurden von Ch. Eug. Guye[7]), sowie von Sohncke[8])

[1]) Le Chatelier, C. r. 109, 244 (1889). — [2]) Berichtigt von Gumlich, a. a. O., S. 230. — [3]) a. a. O. — [4]) a. a. O. — [5]) a. a. O. — [6]) Ch. Soret und Ch. Eug. Guye, Arch. sc. phys. et nat. Genève [3] 29. 242 (1893). — [7]) Ch. Eug. Guye, Arch. de Gen. [3] 22, 130 (1889). Die für 14 ultraviolette Linien ermittelten Werthe sind in der Tabelle weggelassen. — [8]) Sohncke, Wied. Ann. 3, 529 (1878).

für verschiedene Strahlen und Temperaturen bestimmt. Bezogen auf eine Schicht von 1 mm Dicke ergab sich:

Linie	Guye α bei 20°	Sohncke α bei 21°	Guye Verhältniss von Quarz zu Natrium-chlorat
a	2,070°	—	6,908
B	2,273	2,38°	6,927
C	2,503	2,52	6,915
D_2	3,128	*D* 3,16	6,9361
D_1	3,132	—	6,9362
E	3,944	3,96	6,982
F	4,670	4,61	7,013
G	6,005	5,89	7,089
h	6,675	—	7,115
H	7,174	6,86	7,134

Für die Zunahme des Drehungswinkels mit der Temperatur fanden:

Guye $\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}000586\,t)$ für $t = +\ 5$ bis 28°,
Sohncke . . $\alpha_t = \alpha_0\,(1 + 0{,}00061\,t)$ „ $t = +16$ „ 148°.

3. Von weiteren *activen Krystallen* wurden noch folgende auf ihr Dispersionsvermögen untersucht:

Natriumperjodat $NaJO_4 + 3$ aq.,
Kaliumdithionat $K_2S_2S_6$,
Bleidithionat $PbS_2O_6 + 4$ aq.

Die Angaben hierüber sind bereits in §. 6, S. 11 mitgetheilt.

45. Rotationsdispersion flüssiger und gelöster Substanzen.

Bis jetzt liegen in dieser Hinsicht verhältnissmässig nur wenige Beobachtungen vor, von welchen die älteren (betreffend Rohrzucker, Santonin, Terpene, Gallensäure u. a.) mit Hülfe des Broch'schen Verfahrens[1]) ausgeführt worden waren und sich auf die Fraunhofer'schen Linien beziehen, während bei den neueren die Strahlenfiltermethode [2]) Anwendung fand. Die Zahlenangaben folgen grösstentheils in Theil VI Rotationsconstanten.

Bei an und für sich flüssigen activen Substanzen zeigt, so viel bis jetzt bekannt, die Rotationsdispersion stets einen normalen Verlauf, d. h. der Drehungswerth nimmt mit der Brechbarkeit der Strahlen stetig zu. Dies ist der Fall bei den Terpenen, sowie einer Reihe neuerdings von Ph. A. Guye u. Jordan [3]) untersuchter Derivate des

[1]) und [2]) Siehe Theil IV: Bestimmung der Rotationsdispersion. — [3]) Ph. A. Guye u. Jordan, C. r. **122**, 883 (1896).

Amylalkohols, welche alle einfaches Moleculargewicht besitzen[1]). Das Dispersionsvermögen aller dieser Körper ist sehr abweichend und stellt für jeden derselben eine charakteristische Constante dar, welche gewöhnlich durch die Differenz $[\alpha]_{\text{violett}} - [\alpha]_{\text{roth}}$ ausgedrückt und als specifische Rotationsdispersion bezeichnet wird.

Dieselben normalen Verhältnisse treten bei vielen in Lösung befindlichen Körpern (Rohrzucker, Traubenzucker, Santonin und dessen Derivate, Gallensäuren u. a.) auf.

Zur Vergleichung des Dispersionsvermögens verschiedener Substanzen unter einander, sowie mit demjenigen des Quarzes mögen hier einige Beobachtungsreihen folgen, welche sich auf die Strahlen *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* erstrecken[2]):

			B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Quarz	α	1 mm	+ 15,75	17,31	21,71	27,54	32,76	42,59
Rohrzucker . .	$[\alpha]$	1 dm	+ 47,56	52,70	66,41	84,56	101,18	131,96
Cholalsäure . .	$[\alpha]$	„	+ 28,2	30,1	33,9	44,7	52,7	67,7
Cholesterin . .	$[\alpha]$	„	— 20,63	25,54	31,59	39,91	48,65	62,37
Terpentinöl . .	α	„	— 21,5	23,4	29,3	36,8	43,6	55,9
Citronenöl . . .	α	„	+ 34,0	37,9	48,5	63,3	77,5	106,0
Santonin . . .	$[\alpha]$	„	+ 484,0	549,0	754,0	1088,0	1444,0	—

Berechnet man aus diesen Zahlen, um wie viel stärker die Strahlen *C*, *D*, *E*, *F*, *G* gedreht werden, als der Strahl *B*, so resultiren folgende sogen. Dispersionscoëfficienten:

	B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Quarz	1	1,09	1,38	1,75	2,08	2,70
Rohrzucker	1	1,11	1,40	1,78	2,13	2,77
Cholalsäure	1	1,07	1,20	1,59	1,87	2,40
Cholesterin	1	1,24	1,53	1,93	2,36	3,02
Terpentinöl	1	1,09	1,36	1,71	2,03	2,60
Citronenöl	1	1,11	1,43	1,86	2,28	3,12
Santonin	1	1,13	1,56	2,25	2,98	—

Es zeigt sich hiernach, dass die Verhältnisse zwischen Quarz und Rohrzucker nahe übereinstimmen, diese beiden Körper also fast gleiche Rotationsdispersion haben, während die anderen Körper entweder stärker oder schwächer zerstreuen als Quarz. Dieser Umstand kommt bei den Polarimetern mit Quarzkeilcompensation (Soleil'sches Farbensaccharimeter und Halbschattensaccharimeter von Schmidt u. Haensch) in

[1]) Nach Ramsay u. Shields, Z. ph. Ch. **12**, 433. — [2]) Rohrzucker in Wasser, $p = 10$ bis 30. Stefan, Wien. Sitzber. **52**, II, 486. — Cholalsäure in Alkohol, $c = 3$. Hoppe-Seyler, J. f. pr. Ch. [1] **89**, 257. — Cholesterin in Petroleum, $c = 10$. Lindenmeyer, J. f. pr. Ch. [1] **90**, 323. — Terpentinöl und Citronenöl. G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 222. — Santonin in Chloroform, $c = 3$ bis 30. Nasini, Accad. d. Lincei [3] **13** (1882).

Betracht, wenn, wie gewöhnlich, zur Beleuchtung weisses Licht benutzt wird. Die Construction dieser Instrumente fordert Gleichheit der Dispersion des activen Körpers mit derjenigen des Quarzes, und es lassen sich daher Substanzen, welche in dieser Beziehung stark abweichen, nicht mit denselben untersuchen.

Zur Prüfung des Dispersionsverhältnisses zwischen Rohrzucker und Quarz können noch einige neuere Beobachtungen von Seyffart[1]) benutzt werden, die sich auf die Drehung von Zuckerlösungen für sieben künstliche Spectrallinien beziehen. Legt man eine Lösung zu Grunde, welche das rothe Wasserstofflicht (H_α) um den gleichen Winkel dreht, wie eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, nämlich um 17,31°, so resultiren für die anderen Farbstrahlen folgende Winkel, die mit den durch Quarz erzeugten zusammengestellt sind. (Von den letzteren wurden die mit * bezeichneten aus den früher angegebenen Messungen von Soret und Sarasin mittelst der Boltzmann'schen Interpolationsformel berechnet.)

Farbe	Linie	Wellenlänge	Drehungswinkel Quarz	Drehungswinkel Rohrzucker	Differenz
Roth	$H_\alpha (C)$	656,2 $\mu\mu$	17,31°	17,31°	—
Gelb	$Na (D)$	589,2	21,72	21,78	0,06°
Grün	Tl	535,0	26,64*	26,81	0,17
Grünblau	$H_\beta (F)$	486,1	32,76	32,98	0,22
Blau	Sr	460,7	36,77*	37,18	0,41
„	H_γ	434,1	41,88*	42,44	0,56
Violett	Rb_{II}	420,2	45,00*	45,78	0,78

Hieraus ergeben sich folgende Dispersionscoëfficienten:

	H_α	Na	Tl	H_β	Sr	H_γ	Rb_{II}
Quarz . . .	1	1,255	1,539	1,893	2,124	2,419	2,600
Zucker . .	1	1,258	1,549	1,905	2,148	2,452	2,645

Man sieht, dass das Dispersionsvermögen des Rohrzuckers dasjenige des Quarzes übertrifft, aber der Unterschied ist nur erheblicher in Bezug auf die blauen und violetten Strahlen, welche ihrer geringen Lichtstärke wegen bei dem Quarzkeilsaccharimeter wenig zur Wirkung kommen.

Die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Rohrzuckers von der Wellenlänge λ lässt sich durch eine von Seyffart[2]) aus Beobachtungen mit 20proc. Lösung abgeleitete Formel:

$$[\alpha]_\lambda = \frac{2{,}16036}{10^5 \, . \, \lambda^2} + \frac{5{,}47276}{10^{13} . \, \lambda^4}$$

ausdrücken, worin λ in Millimetern zu nehmen ist.

[1]) Seyffart, Wied. Ann. **41**, 113, 128 (1890). — [2]) Ders., ebend., S. 131.

Beispiele von Substanzen mit grosser Dispersion, verbunden mit hoher specifischer Drehung, bieten nachstehende, von Nasini[1]) untersuchte Santoninkörper:

Fraun-hofer'sche Linien	Wellenlänge Angström $\mu\mu$	Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ Lösung in Alkohol $c = 1,782$ $t = 20^0$		Santonid $C_{15}H_{18}O_3$ Lösung i. Chloroform $c = 3$ bis 30 $t = 20^0$		Parasantonid $C_{15}H_{18}O_3$ Lösung i. Chloroform $c = 3$ bis 50 $t = 20^0$	
		$[\alpha]$		$[\alpha]$		$[\alpha]$	
B	686,7	— 110,4⁰	1	+ 484⁰	1	+ 580,5⁰	1
C	656,2	118,8	1,08	549	1,13	655,6	1,13
D	589,2	161,0	1,46	754	1,56	891,7	1,54
E	526,9	222,6	2,02	1088	2,25	1264	2,18
b_1	518,3	237,1	2,15	1148	2,37	1334	2,30
F	486,1	261,7	2,37	1444	2,98	1666	2,87
e	438,3	380,0	3,44	2201	4,55	2510	4,32
g	422,6	—	—	2610	5,39	2963	5,10

Wird ein activer Körper in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst, so bleibt die Rotationsdispersion des ersteren in allen diesen Lösungen unverändert. Dies hat Gennari[2]) bei Mischungen von Nicotin mit Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Benzol nachgewiesen.

Was schliesslich den Einfluss der Temperatur auf die Rotationsdispersion betrifft, so hat Gernez[3]) beobachtet, dass die letztere bei Terpentinöl, Orangenöl, Bigaradenöl und Campher keine Aenderung erfährt, selbst dann nicht, wenn die Substanz durch Erhitzen in den Dampfzustand übergeführt wird.

46. Anomale Rotationsdispersion.

Gewisse in Lösung befindliche Substanzen zeigen die Erscheinung, dass die Drehung der Polarisationsebene mit zunehmender Brechbarkeit (oder abnehmender Wellenlänge) der Strahlen nicht regelmässig steigt, sondern bei irgend einer zwischen dem rothen und violetten Ende des Spectrums liegenden Farbe ein Maximum oder auch ein Minimum hat. Ferner kann die Drehung für eine Anzahl verschiedener Strahlen die gleiche bleiben. Solche Anomalien, welche, wie bekannt, auch hinsichtlich der Refractionsdispersion vorkommen, sind bis jetzt bei folgenden Körpern beobachtet worden:

d-Weinsäure. Die Unregelmässigkeit der Rotationsdispersion wässeriger Lösungen dieser Substanz wurde von Biot[4]) entdeckt, und

[1]) Nasini, R. Accad. d. Lincei Cl. sc. fis. mat. e nat. [3] **13** (1882). — [2]) Gennari, Z. ph. Ch. **19**, 130 (1896). — [3]) Gernez, Ann. de l'école norm. **1**, 1. — [4]) Biot, Mém. de l'Acad. **15**, 93 (1838).

später von Arndtsen[1]) genauer untersucht. Letzterer hatte die Zunahme, welche die specifische Drehung der Säure bei wachsendem Wassergehalt der Lösungen erfährt, nach der Broch'schen Methode in Bezug auf verschiedene Fraunhofer'sche Linien bestimmt, und nachstehende, für die Temperatur 24⁰ geltende Interpolationsformeln abgeleitet, worin q den Procentgehalt an Wasser bedeutet:

Spectral-linie	Wellenlänge $\mu\mu$	
C	656,2	$[\alpha] = +2,748 + 0,0945\,q$
D	589,2	$[\alpha] = +1,950 + 0,1303\,q$
E	526,9	$[\alpha] = +0,153 + 0,1751\,q$
b_1	518,3	$[\alpha] = -0,832 + 0,1915\,q$
F	486,1	$[\alpha] = -3,598 + 0,2398\,q$
e	438,3	$[\alpha] = -9,657 + 0,3144\,q$

Berechnet man aus diesen Formeln, welche bis zu $q = 40$ (die concentrirteste, bei 24⁰ herstellbare Lösung enthält 60 Proc. Weinsäure) gültig sind, aber mit Sicherheit sich wohl noch bis zu $q = 30$ anwenden lassen, die specifischen Drehungen der Lösungen von 30 bis 90 Proc. Wassergehalt, so ergeben sich folgende, nach zunehmender Concentration geordnete Zahlen:

In 100 Thln. Lösung		Roth	Gelb	Grün	Grün	Grünblau	Blau
Wasser q	Weinsäure	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_b$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_e$
90	10	11,25⁰	13,68⁰	15,92⁰	16,40⁰	17,98⁰	18,64⁰
80	20	10,30	12,37	14,16	14,49	15,59*	15,49
70	30	9,36	11,07	12,41	12,57	13,19*	12,35
60	40	8,42	9,77	10,66	10,66	10,79*	9,21
50	50	7,47	8,47	8,91*	8,74	8,39	6,06
40	60	6,53	7,16*	7,16*	6,83	5,99	2,92
30	70	5,58	5,86*	5,41	4,91	3,60	— 0,23

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass jede Lösung bei einer bestimmten Farbe ein Maximum ihres Drehvermögens zeigt, welches durch die besternten Ziffern angegeben ist. Bei der verdünntesten Lösung mit 10 Proc. Weinsäure fällt das Maximum in normaler Weise auf den brechbarsten Strahl e; nimmt nun aber die Concentration zu, so wandert dasselbe allmälig gegen das rothe Ende des Spectrums, und es werden z. B. in Lösungen mit 50 Proc. Weinsäure die grünen Strahlen, in solchen mit 70 Proc. die gelben am stärksten abgelenkt. In diesen Fällen nimmt dann die Rechtsrotation von dem Maximalpunkte an

[1]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 403. Pogg. Ann. 105, 312.

mit der Brechbarkeit der Strahlen ab, und geht bei der concentrirtesten Lösung für blaues Licht sogar in Links über. Für eine zwischen *F* und *e* liegende Lichtart muss daher diese Flüssigkeit vollständig inactiv sein. Endlich zeigt sich, dass bei gewissen Concentrationen verschiedene Strahlen ganz gleich stark gedreht werden können; so ist die specifische Rotation der Lösungen mit 40 Proc. Säure sowohl für *E* wie $b = 10{,}66^0$ und derjenigen mit 60 Proc. für *D* und $E = 7{,}16^0$.

Die Linksdrehung, welche bei der 70proc. Lösung für blaues Licht auftritt, würde sich vergrössern und zugleich auf die weniger brechbaren Strahlen ausdehnen, wenn man zu noch stärkeren Concentrationen übergehen könnte. Die wasserfreie Weinsäure, deren specifische Drehungen durch die erste Constante der Arndtsen'schen Formeln ausgedrückt ist, müsste, wie aus deren Vorzeichen hervorgeht, für die Strahlen *C*, *D*, *E* Rechtsdrehung, für *b*, *F*, *e* dagegen Linksdrehung besitzen. In der That hat Biot [1]) bei gegossenen Platten von schwach wasserhaltiger Weinsäure solche entgegengesetzte Ablenkungen wahrnehmen können; ebenso fand Arndtsen [2]), dass Linksdrehung für stark brechbare Strahlen sich zeigt, wenn concentrirte alkoholische Lösungen der Säure angewandt werden.

Die Anomalien in der Rotationsdispersion der Weinsäure verschwinden, wenn man die Lösungen auf höhere Temperaturen bringt [Krecke [3])], oder denselben eine kleine Menge Borsäure zufügt (Biot). Ebenso zeigen sie sich nicht mehr bei den weinsauren Salzen (Biot), was neuerdings auch Rimbach [4]) bei Rubidiumtartrat bestätigt fand.

Aepfelsäure. Das Drehungsvermögen derselben für verschiedene Lichtarten hat erstens B. A. Woringer [5]) mit Hülfe der Strahlenfiltermethode ermittelt, und zwar unter Anwendung von Lösungen, deren Wassergehalt *q* von 49 bis 93 Proc. stieg. Es ergaben sich folgende für die Temperatur 20° geltende Interpolationsformeln:

Roth	$\lambda = 665{,}9\ \mu\mu$,	$[\alpha] = 4{,}605 - 0{,}0709\,q$
Gelb	„ $= 591{,}9$ „	„ $= 6{,}544 - 0{,}0957$ „
Grün	„ $= 533{,}0$ „	„ $= 8{,}349 - 0{,}1128$ „
Hellblau	„ $= 488{,}5$ „	„ $= 10{,}121 - 0{,}1298$ „
Dunkelblau	„ $= 448{,}2$ „	„ $= 14{,}971 - 0{,}1730$ „

Die daraus berechneten specifischen Drehungen sind:

1) Biot, Ann. chim. phys. [3] 28, 351. — 2) Arndtsen, ibid. 54, 415. — 3) Krecke, Arch. Néerland. 7 (1872). — 4) Rimbach, Z. phys. Ch. 16, 671. — 5) Woringer: In meinem Laboratorium ausgeführte, noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

Tabelle I.

Aepfels. p	Wasser q	Roth	Gelb	Grün	Hellblau	Dunkelblau
50	50	+ 1,06	+ 1,76	+ 2,71	+ 3,63	+ 6,33
40	60	+ 0,35	+ 0,81	+ 1,58	+ 2,33	+ 4,59
30	70	— 0,56	+ 0,15	+ 0,45	+ 1,03	+ 2,86
20	80	— 1,07	— 1,11*	— 0,67	— 0,27	+ 1,13
10	90	— 1,78	— 2,07*	— 1,80	— 1,56	— 0,59
8	92	— 1,92	— 2,26*	— 2,03	— 1,84	— 0,95
5	95	— 2,13	— 2,55*	— 2,37	— 2,23	— 1,47

Eine fernere Reihe von Beobachtungen, welche Nasini und Gennari[1]) ebenfalls unter Anwendung der Strahlenfilter ausführten, wobei aber an Stelle des gelben eine Natriumflamme benutzt wurde, lieferten nachstehende, auf die Temperatur 20° sich beziehende specifische Drehungen:

Tabelle II.

Nr.	d_4^{20}	p	q	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
1	1,3454	72,79	27,21	+ 1,80°	+ 2,86°	+ 3,90°	+ 5,20°	+ 6,39°
2	1,2723	59,02	40,98	+ 1,35	+ 2,08	+ 3,05	+ 4,21	+ 5,63
3	1,1861	42,80	57,20	+ 0,19	+ 0,55	+ 1,18	+ 2,08	+ 3,29
4	1,1423	34,27	65,73	— 0,18	+ 0,07	+ 0,51	+ 1,64	+ 2,20
5	1,1395	33,24	66,76	— 0,41	— 0,31	+ 0,07	+ 0,46	+ 0,86
6	1,1239	30,02	69,98	— 0,51	— 0,42	— 0,05	+ 0,29	+ 0,72
7	1,1193	28,72	71,28	— 0,79	— 0,67	— 0,46	— 0,22	+ 0,29
8	1,1034	25,67	74,33	— 0,94	— 0,81	— 0,69	— 0,39	+ 0,14
9	1,0663	16,84	83,16	— 1,07	— 1,28*	— 1,05	— 0,62	0,00
10	1,0635	16,24	83,76	— 1,28	— 1,46*	— 1,30	— 0,91	— 0,36
11	1,0304	8,23	91,77	— 1,09	— 1,09	— 1,08	— 1,09	— 1,08
12	1,0156	4,61	95,39	— 1,87	— 1,17	— 2,56	— 2,45	— 2,51

Aus den beiden Tabellen lässt sich Folgendes ersehen:

1. Concentrirte Aepfelsäurelösungen, deren Wassergehalt q zwischen etwa 27 und 60 Proc. liegt, zeigen für alle Farben Rechtsdrehung, welche in normaler Weise mit zunehmender Brechbarkeit der Strahlen steigt.

2. Lösungen mit $q = 66$ bis etwa 75 Proc. (Tab. II, 4 bis 8) drehen schwach brechbare Strahlen nach links, stärker brechbare nach rechts. Der Inactivitätspunkt, welcher hierbei passirt wird, verschiebt sich mit steigender Verdünnung gegen das violette Ende des Spectrums.

[1]) Nasini u. Gennari, Z. phys. Ch. **19**, 113 (1896).

3. Bei Lösungen mit mehr als 80 (Tab. I), oder 83 bis 84 Proc. Wasser (Tab. II, Nr. 9 u. 10) findet anomale Dispersion statt, es zeigt sich ein Maximum (*) der Drehung für die gelben Strahlen.

4. In Tab. II tritt die Erscheinung auf, dass eine Lösung mit ca. 92 Proc. Wasser für alle Farben gleich starke Drehung besitzt, und eine solche mit $q = 95$ ein Minimum der Rotation für gelbes Licht, und sodann gegen das violette Ende zunehmende Linksdrehung besitzt. Diesen Resultaten kommt indess eine geringere Sicherheit zu, weil bei solch schwachen Concentrationen die beobachteten Rotationswinkel sehr klein sind. Die aus den Interpolationsformeln von Woringer für $q = 92$ und 95 berechneten Zahlen (Tab. I) lassen eine derartige Anomalie nicht hervortreten, sondern geben ein Maximum für gelbe Strahlen.

Borsäure beseitigt bei der Aepfelsäure die Unregelmässigkeiten in der Dispersion nicht (Nasini u. Gennari).

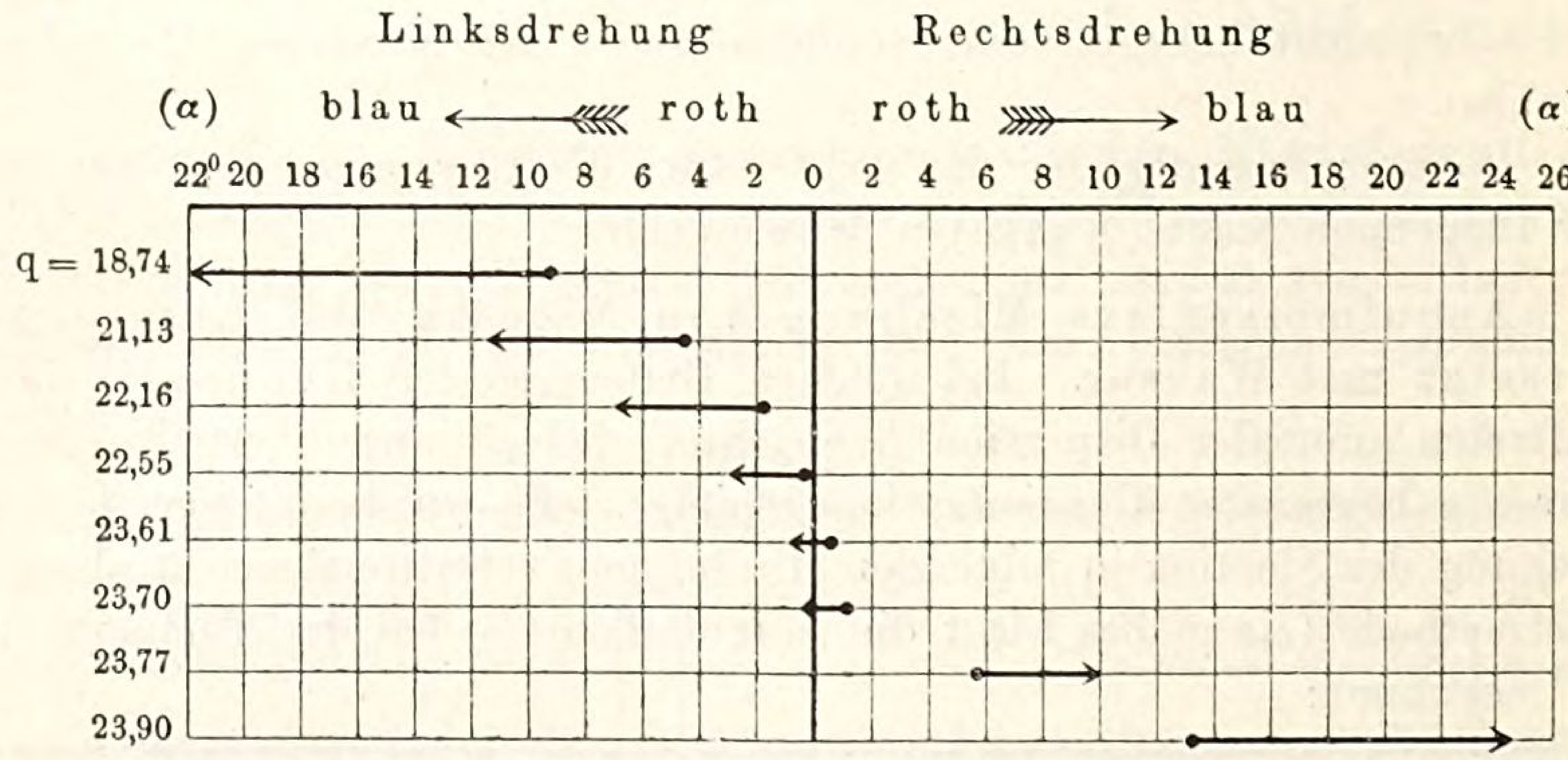
Aequimoleculare Mischung von Nicotin und Eisessig, versetzt mit Wasser. Bei solchen Gemengen hat Gennari[1]) das Auftreten anomaler Dispersion beobachtet, jedoch nur innerhalb eines sehr eng begrenzten Concentrationsgebietes. Es wurde die specifische Drehung des Nicotins in folgenden Mischungen vermittelst der Strahlenfiltermethode (als gelbes Licht die Natriumflamme) bei der Temperatur 20⁰ bestimmt:

		$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
Reines Nicotin $d_4^{20} = 1,0107$		— 123,37	— 162,84	— 209,78	— 250,71	— 317,79
Aequimolec. Mischung von Nicotin u. Eisessig		— 55,63	— 74,18	— 95,22	— 120,3	— 143,54
Mischungen derselben mit Wasser						
Urspr. Misch.	Wasser q					
81,26	18,74	— 9,20	— 12,57	— 16,83	— 21,99	— 26,68
78,87	21,13	— 4,13	— 5,82	— 8,20	— 10,92	—
77,84	22,16	— 1,70	— 2,73	— 4,39	— 6,63	— 9,93
77,45	22,55	— 0,12	— 0,54	— 1,48	— 2,80	— 5,00
76,39	23,61	+ 0,78	+ 0,52	0	— 0,75	—
76,30	23,70	+ 1,36	+ 0,98	+ 0,74	0	— 1,40
76,23	23,77	+ 5,90	+ 7,44	+ 8,85	+ 9,87	—
76,10	23,90	+ 12,92	+ 16,74	+ 20,72	+ 24,56	+ 28,00
Sp. D. des Nicotinacetats						
Salz	Wasser					
53,72	46,28	+ 16,44	+ 21,36	+ 25,81	+ 29,05	—
44,30	55,70	+ 14,30	+ 18,85	+ 22,83	+ 26,57	+ 31,37
26,48	73,52	+ 13,21	+ 17,35	+ 21,23	+ 23,98	—
24,28	75,72	+ 13,00	+ 16,96	+ 20,40	+ 23,50	+ 25,84

[1]) Gennari, Z. phys. Ch. **19**, 130.

Wie zunächst ersichtlich, besitzt das reine Nicotin, sowie die Mischung desselben mit 1 Mol. Essigsäure normale, mit der Brechbarkeit der Strahlen zunehmende Linksdrehung. Da das Nicotinacetat nach rechts dreht, so scheint demnach in der Mischung ein Theil des Nicotins im unverbundenen Zustande enthalten zu sein.

Die Dispersionsverhältnisse, welche sich darbieten, wenn zu dem äquimolecularen Gemenge von Nicotin und Eisessig Wasser zugefügt wird, lassen sich am besten aus dem nachstehenden Schema übersehen. Dasselbe erstreckt sich nur von roth bis hellblau, da $[\alpha]_{\text{dunkelblau}}$ der unvollständigen Beobachtungen wegen weggelassen werden musste:



Man bemerkt, dass:

1. die Mischungen mit 18,74 bis 22,55 Proc. Wasser für die verschiedenen Strahlen normal verlaufende Linksdrehung zeigen, und zwar nimmt die Grösse derselben, sowie auch die Dispersion mit steigender Wassermenge immer mehr ab.

2. Enthalten die Flüssigkeiten 23,77 bis 23,90 Proc. Wasser, so besitzen sie Rechtsdrehung. Diese und gleichzeitig auch die Dispersion vergrössern sich schon durch die geringe Zunahme der Wassermenge in sehr bedeutendem Grade.

3. Bei dem Wassergehalt von 23,61 und 23,70 Proc. ist Drehung sowie Dispersion sehr klein geworden, und die erstere Lösung hat für grüne Strahlen, die zweite für hellblaue vollständige Inactivität angenommen. Man hat daher hier den Fall des Auftretens eines Minimums der Drehung mit steigender Brechbarkeit des Lichtes.

Das Nicotinacetat zeigt, wie aus der obigen Zahlentabelle ersichtlich, in Lösungen mit 46 bis 76 Proc. Wasser normale Dispersion.

Von Interesse sind endlich die Dispersionsverhältnisse der Lösungen von Nicotin in Aceton, Aethylalkohol und Propylalkohol, wobei Nasini u. Gennari [1]) folgende specifische Drehungen fanden:

[1]) Nasini u. Gennari, Z. phys. Ch. 19, 117.

	p	c	$[\alpha]_{rt}$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{hb}$	$[\alpha]_{db}$
Aceton	22,00	20,77	— 4,93	— 6,01	— 7,10	— 7,53	— 8,90
Aethylalkohol . .	21,40	19,09	— 5,73	— 7,09	— 9,01	— 9,71	— 10,32
Propylalkohol . .	21,15	19,06	— 3,30	— 3,62	— 3,92*	— 3,88	— 3,07

Die Rotation und Dispersion des Nicotins zeigt sich in diesen Lösungen ungemein stark erniedrigt. Bei Anwendung von Propylalkohol tritt sogar anomale Dispersion auf, indem die grünen Strahlen (*) am stärksten abgelenkt werden.

Was die Erklärung der anomalen Rotationsdispersion betrifft, so hat Biot [1]) ausführlich nachgewiesen, dass die Erscheinung eintreten muss, wenn der Lichtstrahl zwei Flüssigkeitsschichten durchläuft, welche die Polarisationsebene in entgegengesetzten Richtungen drehen, und zugleich ein verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen. Er wandte zu den Versuchen linksdrehendes Terpentinöl und eine Lösung von rechtsdrehendem Campher in Essigsäure an, welche in zwei hinter einander geschalteten Röhren befindlich waren, und zeigte durch Rechnung, wie man die Länge der Schicht und die Concentration der Campherlösung zu gestalten hat, um ein Drehungsmaximum oder Minimum für einen bestimmten Strahl zu erreichen. Dass auch ein vollkommener Achromatismus, d. h. gleich starke Drehung für alle Strahlen möglich ist, hat eine von Nasini und Gennari [2]) angestellte Betrachtung gezeigt.

Die gleichen Verhältnisse treten selbstverständlich auf, wenn zwei entgegengesetzt drehende Flüssigkeiten in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden. So hat v. Wyss [3]) bei Gemengen von Rechts- und Links-Terpentinöl ein Maximum der Rotation für gelbes Licht von der Wellenlänge 565 $\mu\mu$ constatiren können. Ferner fand Gennari [4]), dass, wenn einer rechtsdrehenden Lösung von Nicotinsulfat linksdrehendes Nicotin allmälig in kleinen Mengen zugefügt wird, die Drehungen für die verschiedenen Farben immer mehr bis auf sehr geringe Winkel abnehmen, und schliesslich für alle Strahlen die Linksdrehung des Nicotins in zunehmendem Grade hervortritt. Man hat also das nämliche Bild, wie bei den oben erwähnten Mischungen von Nicotin, Essigsäure und Wasser, und es erklären sich die Erscheinungen, welche die letzteren darbieten, wenn man annimmt, dass in den Flüssigkeiten gleichzeitig rechtsdrehendes Nicotinacetat und linksdrehendes freies Nicotin in wechselnden Verhältnissen enthalten ist.

[1]) Biot, Ann. ch. phys. [3] 36, 405 (1852). — [2]) Nasini u. Gennari, a. a. O., S. 121. — [3]) v. Wyss, Wied. Ann. 33, 554 (1888). — [4]) Gennari, Z. phys. Ch. 19, 134 (1896).

Auf welcher Ursache nun aber die anomale Dispersion der wässerigen Lösungen von Weinsäure und Aepfelsäure beruht, ist noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Auf einen Versuch zur Erklärung soll später §. 63 eingegangen werden.

Endlich ist noch eine besondere Classe anomaler Dispersionserscheinungen zu erwähnen, welche auftreten, wenn die activen Lösungen gefärbt sind. Wird durch solche weisses Licht gesandt, so findet Absorption gewisser Strahlen statt, und die Drehung der übrigen ändert sich nicht mehr regelmässig mit den Wellenlängen. Dabei kann sogar Wechsel des Zeichens eintreten. Cotton [1]) hat diese Verhältnisse bei Lösungen von Kupfertartrat und Chromtartrat in Kalilauge untersucht.

[1]) Cotton, C. r. 120, 989, 1044. Ann. chim. phys. [7] 8, 347 (1896).

Dritter Theil.

Zahlenwerth des Drehvermögens. Specifische Drehung.

47. Als Maass der optischen Activität flüssiger und gelöster Körper hatte Biot[1]) im Jahre 1835 den Begriff der specifischen Drehung eingeführt, und zwar bezeichnete er damit denjenigen Drehungswinkel $[\alpha]$, welchen eine Flüssigkeit zeigen muss, wenn sie in dem Volumen von 1 ccm 1 g active Substanz enthält, und in einer Schicht von 1 dcm Länge auf den polarisirten Strahl wirkt.

Wie bereits in der Einleitung §. 2 (S. 2) erörtert wurde, ergiebt sich bei an und für sich flüssigen activen Körpern die specifische Drehung aus der Formel:

(I) $$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \, . \, d},$$

worin bezeichnet:

α den für einen Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge gemessenen Drehungswinkel,
l die Länge der Beobachtungsröhre, ausgedrückt in Decimetern,
d die Dichte der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von 4^0 als Einheit.

Bei der Bestimmung dieser drei Grössen ist die Temperatur zu berücksichtigen, und zwar experimentell bei allen gleich zu halten. Als Normaltemperatur wird gewöhnlich 20^0 angewandt.

Die auf gegebenes Licht und Temperatur sich beziehende specifische Drehung (z. B. $[\alpha]_D^{20^0}$) einer flüssigen activen Substanz stellt eine für dieselbe charakteristische constante Zahl dar.

Bei festen activen Körpern, welche mittelst einer inactiven Flüssigkeit in Lösung zu bringen sind, kann die specifische Drehung

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 116 (1835). Ann. chim. phys. [3] **10**, 5.

unter der Annahme, dass α proportional der Concentration sei, auf zwei Wegen abgeleitet werden:

1. unter Bestimmung der Concentration c, worunter die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 ccm Lösung verstanden werden soll, aus:

$$\text{(II)} \qquad [\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . c};$$

2. unter Ermittelung des Procentgehaltes p, d. h. der Anzahl Gramme activer Substanz in 100 g Lösung, und ferner der Dichte d der letzteren aus:

$$\text{(III)} \qquad [\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . p . d},$$

indem $pd = c$ ist.

In vielen Fällen, so, wenn es sich nur um einzelne Angaben über die specifische Rotation eines Körpers handelt, genügt die experimentell einfachere Bestimmungsweise nach Formel (II). Man stellt dann die Lösung mittelst eines auf wahre Cubikcentimeter geaichten Messkölbchens bei der Temperatur 20^0 dar. Sollen aber die Aenderungen verfolgt werden, welche die specifische Drehung einer Substanz bei wechselnder Zusammensetzung der Lösung erleidet, so ist es nöthig, die letztere durch Abwägen des activen Körpers und des Lösungsmittels herzustellen, indem der Procentgehalt beider bekannt sein muss. Man hat dann noch das specifische Gewicht der Lösung bei 20^0, bezogen auf Wasser von 4^0 als Einheit festzustellen, und rechnet nach Formel (III).

Das Nähere über alle hierbei anzuwendenden Methoden folgt in Theil IV.

Wie die Erfahrung ergeben hat, stellt die aus Lösungen abgeleitete specifische Drehung activer Körper nur in wenigen Fällen eine constante Zahl dar. Bei den meisten Substanzen ändert sich der Werth durch gewisse Einflüsse in mehr oder minder starkem Grade, und zwar ist derselbe abhängig:

1. von der Concentration der Lösung,
2. von der Natur des Lösungsmittels,
3. von der Temperatur.

Diese Verhältnisse finden in den folgenden Capiteln eine ausführliche Erörterung.

I. Constante specifische Drehung gelöster Substanzen.

48. Der erste Körper, dessen specifische Drehung Biot[1]) im Jahre 1835 ermittelte, war der Rohrzucker, und hierbei fand er, dass bei gleicher Länge der Röhre die Ablenkungswinkel proportional dem

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 39 (1835).

Zuckergehalt der Lösungen sich verhielten, somit für $[\alpha]$ immer der nämliche Werth resultirte, gleichgültig, welche Concentration die Flüssigkeit besass. Dasselbe ergab sich bei Mischungen von Terpentinöl und Aether. Indem Biot hiernach annahm, dass die Stärke der Drehung in einfachem Verhältnisse stehe zu der Anzahl optisch wirksamer Molecüle, welche der Strahl auf seinem Wege durch die Flüssigkeit trifft, gelangte er zu folgendem Gesetz:

„Wenn ein activer Körper in einer inactiven Flüssigkeit gelöst ist, welche keine chemische Wirkung auf ihn ausübt, so verhält sich der Drehungswinkel proportional der Gewichtsmenge activer Substanz in der Volumeinheit Lösung, und es stellt somit die specifische Rotation eine constante Grösse dar."

Eine völlige Unveränderlichkeit der Werthe für $[\alpha]$ zeigen jedoch unseren gegenwärtigen Kenntnissen nach nur wenige active Körper. Bei Rohrzucker selbst ergaben später genauere Beobachtungen, dass dessen specifische Drehung sich mit abnehmender Concentration der wässerigen Lösungen etwas vergrössert, und zwar steigt, wenn der Procentgehalt p an Zucker successiv von 65 auf 2 sinken gelassen wird, die Grösse $[\alpha]_D$ stetig von 65,62° auf 66,80°, also um 1,8 Proc. (siehe §. 52). Dagegen konnte in einigen Fällen, auch bei grosser Verschiedenheit der Concentration, keine solche regelmässige Aenderung des Drehwerthes beobachtet werden, und zwar z. B. in folgenden:

Milchzucker gab bei der Prüfung von 32 wässerigen Lösungen, deren Procentgehalt p von 2,35 auf 36 stieg, für die specifische Drehung Zahlen, welche unregelmässig zwischen den Grenzen $[\alpha]_D^{20} = +\ 51,94$ und 53,18° schwankten. Das Mittel aller Bestimmungen betrug: $[\alpha]_D^{20} = +\ 52,53°$ für $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ [Schmöger[1]].

Rhamnose behält innerhalb der Concentrationen $c = 3$ bis 30 die constante specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +\ 8,50°$ für $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ [Schnelle u. Tollens[2]].

Parasantonid gelöst in Chloroform. Von dieser sehr stark drehenden Substanz zeigten 13 Lösungen mit $p = 0,14$ bis 48 eine zwischen $[\alpha]_D^{20} = +\ 887,9$ und 896,5° schwankende specifische Drehung. Das Mittel aller Beobachtungen, $[\alpha]_D^{20} = +\ 890,9°$, weicht von den Grenzwerthen nur um 0,5 Proc. ab. Für andere Lichtstrahlen, als D, bleibt die Drehung ebenfalls constant. Auch die Temperatur erwies sich von keinem nachweisbaren Einfluss. — Bei den Lösungen des Körpers in Alkohol tritt dagegen schon für die geringe Vermehrung von $p = 0,26$ auf 8,5 eine Abnahme von $[\alpha]_D^{20} = +\ 880°$ auf 833,9° ein [Nasini[3]].

[1]) Schmöger, B. **13**, 1922. — [2]) Schnelle u. Tollens, Lieb. Ann. **271**, 64. — [3]) Nasini, B. **14**, 1512.

Santonid, in Chloroform gelöst, behält innerhalb der Concentrationen $c = 3$ bis 30 für jeden Lichtstrahl eine constante specifische Drehung, z. B. $[\alpha]_D = +754^0$ [Nasini[1]].

Nicotin, welches für sich die specif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -164{,}00^0$ besass, gab gelöst in Benzol folgende Zahlen:

Nicotin	$[\alpha]_D^{20}$	Nicotin	$[\alpha]_D^{20}$
$p = 84{,}36$	$-164{,}29^0$	$p = 19{,}00$	$-163{,}95^0$
48,02	$-164{,}14$	16,36	$-163{,}88$
25,47	$-164{,}10$	8,52	$-163{,}67$

Mittel: $[\alpha]_D^{20} = -164{,}00^0$.

Es tritt also nur eine äusserst geringe Aenderung im Betrage von 0,2 Proc. des Drehwerthes ein [Hein[2]].

Ebenso bleibt die specifische Rotation des Nicotins fast völlig unverändert, wenn dasselbe in Aether oder Aceton gelöst wird, während Anilin und Toluidin eine schwache Abnahme bis zu etwa $[\alpha]_D^{20} = -156{,}5^0$ bewirken (Hein). Etwas stärker ist die Verminderung durch Aethyl- und Propylalkohol, und endlich sehr bedeutend durch Wasser (siehe §. 52).

Cocaïn, in Chloroform gelöst, zeigt bei einer Verschiedenheit des Procentgehaltes $p = 10$ bis 25 stets einen zwischen $[\alpha]_D^{20} = -16{,}28$ und $16{,}36^0$ liegenden Drehungswerth [Antrick[3]].

Bei mehreren anderen Substanzen, wie z. B. *d*-Campher, gelöst in Mandelöl oder Olivenöl [Aignan[4]], ferner *l*-α-Camphol, gelöst in Alkoholen, Aceton, Essigäther oder Kohlenwasserstoffen [Haller[5]], hat man ebenfalls eine Unveränderlichkeit der specifischen Drehung beobachtet, jedoch erstrecken sich die Versuche nur auf einen geringen Concentrationsumfang.

Wie ersichtlich, hat demnach das erwähnte Biot'sche Gesetz nur eine sehr beschränkte Gültigkeit.

II. Veränderliche specifische Drehung gelöster Substanzen.

A. Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Concentration der Lösungen.

49. Bei der Untersuchung wässeriger Lösungen von Weinsäure fand Biot[6]) 1838, dass für die specifische Rotation dieser Substanz

[1]) Nasini, Acc. d. Linc. Cl. f. m. n. [3] **13** (1882). — [2]) Hein, Inaug.-Diss. Berlin 1896. — [3]) Antrick, B. **20**, 321. — [4]) Aignan, siehe S. 147. — [5]) Haller, C. r. **112**, 143. — [6]) Biot, Mém. de l'Acad. **15**, 93. Ann. chim. phys. [3] **10**, 385.

ein um so grösserer Werth sich ergab, je verdünnter die angewandte Lösung war. Dieser Fall wurde lange Zeit als eine Ausnahme betrachtet, bis im Jahre 1852 Biot [1]) mit Hülfe vervollkommneter Polarisationsapparate erkannte, dass auch bei anderen Substanzen solche Erscheinungen auftreten. So zeigte Campher bei steigender Verdünnung seiner Lösungen in Alkohol oder Essigsäure eine Verminderung der specifischen Drehung, Terpentinöl dagegen bei wachsendem Zusatz von Alkohol oder Olivenöl eine Vermehrung, und endlich liess sich auch bei Zucker eine schwache Zunahme mit dem Wassergehalt der Lösung erkennen. Ferner trat ein Einfluss der Natur des Lösungsmittels zu Tage, indem bei Campher verschiedene Werthe für $[\alpha]$ resultirten, je nachdem derselbe in Alkohol oder in der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure gelöst wurde. Biot machte daher ausdrücklich darauf aufmerksam, dass allgemein die aus Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen mehr oder weniger veränderliche Zahlen sind, und demnach die Molecüle der activen Substanzen durch die Gegenwart der inactiven Flüssigkeitstheilchen eine Veränderung zu erleiden scheinen [2]).

Diese Erweiterung über die Kenntniss der specifischen Drehung blieb indess grösstentheils unbeachtet. Der Umstand, dass bei Rohrzuckerlösungen die Drehungswinkel fast genau proportional der Concentration sich verhalten, demnach aus der beobachteten Ablenkung der Zuckergehalt einer Flüssigkeit abgeleitet werden kann, führte zur Construction der optischen Saccharimeter, welche eine grosse Verbreitung fanden und auch zur Untersuchung anderer Substanzen angewandt wurden. Trotzdem im Jahre 1860 Biot [3]) in einer ausführlichen Abhandlung, welche das Resumé seiner sämmtlichen Arbeiten auf diesem Gebiete enthält, nochmals auf die richtigen Verhältnisse hingewiesen hatte, blieb vielfach die Meinung bestehen, dass sich die activen Substanzen im Wesentlichen alle wie Zucker verhielten; man glaubte somit die optische Prüfung eines Körpers für erledigt, indem man die Ablenkung für irgend eine Lösung desselben ermittelte, daraus mittelst der Formeln (II) oder (III) die specifische Drehung berechnete und die erhaltene Zahl als Constante aufstellte. Auf diese Weise sind sehr viele solcher specifischen Rotationen bestimmt worden, welche meist ohne Angabe der angewandten Concentration sowie des Lösungsmittels sich in den chemischen und physikalischen Lehrbüchern lange Zeit fortgeschleppt haben.

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **36**, 257. — [2]) Einige französische Forscher, wie Aignan (Pouvoir rotat. spec. d. corps act. dissous. Thèse. Paris 1893) und Freundler [Ann. chim. phys. [7] **4**, 244 (1895)], bezeichnen die Constanz von $[\alpha]$ als Biot'sches Gesetz, und stellen sonderbarer Weise die Verhältnisse so dar, als hätte ich [L. A. **189** (1877)] zuerst die Unrichtigkeit desselben nachweisen wollen, während dies schon längst von Biot selbst geschehen ist. — [3]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **59**, 206.

Im Jahre 1873 fand Oudemans [1]) von Neuem, dass die specifische Drehung eines Körpers erheblich abweichend ausfallen kann, wenn verschiedene inactive Flüssigkeiten als Lösungsmittel angewandt werden. Hesse [2]) veröffentlichte sodann 1875 eine grosse Zahl von Drehungsbestimmungen, welche sich über 50 feste active Substanzen erstrecken und mit Lösungen von verschiedener Concentration angestellt wurden. Selbst bei nur geringer Variation der letzteren (zwischen 1 und 10 g Substanz in 100 ccm) zeigten fast alle Körper wesentliche Abweichungen in ihrer specifischen Rotation, und zwar grösstentheils eine Abnahme bei steigendem Gehalt an activem Stoff. Noch viel grössere Differenzen, und zwar bis über 50^0 betragend, ergaben sich bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel. Zu den gleichen Ergebnissen führten endlich die zahlreichen Untersuchungen, welche in den letzten 20 Jahren über das Drehvermögen neuer organischer Verbindungen ausgeführt worden sind.

50. Ableitung der wahren specifischen Drehung gelöster Substanzen nach Biot. Der aus einer einzelnen Lösung abgeleiteten specifischen Rotation verschiedener Körper kommt nur der Werth einer für specielle Verhältnisse geltenden Constanten zu. Biot [3]) hat indess schon vor langer Zeit bei seinen Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Weinsäure den Weg angegeben, auf welchem man Bedeutung in diese veränderlichen Zahlen bringen kann, und zwar führen zu demselben folgende Erörterungen:

Bei flüssigen activen Substanzen lässt sich die specifische Drehung direct bestimmen, und es stellt dieselbe für eine gegebene Temperatur eine constante Zahl dar. Mischt man nun einen solchen Körper, z. B. Terpentinöl, in verschiedenen Verhältnissen mit einer indifferenten Flüssigkeit (Alkohol) und berechnet aus Gehalt, Dichte und Ablenkungswinkel der Lösung die specifische Rotation, so resultiren dafür Werthe, welche von dem für die reine Substanz gefundenen mehr oder minder stark abweichen. Es erleidet also das ursprüngliche Drehungsvermögen des Körpers durch die Gegenwart inactiver Molecüle Veränderungen, und zwar zeigen die meisten activen Substanzen bei steigendem Procentgehalt an Lösungsmitteln eine Vermehrung, in selteneren Fällen dagegen eine Abnahme der specifischen Rotation [4]).

[1]) Oudemans, Pogg. Ann. **148**, 337. L. A. **166**, 65. — [2]) Hesse, L. A. **176**, 89, 189. — [3]) Biot, Mém. de l'Acad. **15**, 205 (1838); **16**, 254 (1838). Ann. chim. phys. [3] **10**, 385 (1844); **28**, 215 (1850); **36**, 257 (1852); **59**, 219 (1860). — [4]) Direct würde sich diese Erscheinung mit Hülfe eines vertical aufgestellten Polarisationsapparates, dessen Flüssigkeitsröhre oben offen sein soll, wahrnehmen lassen. Hat man in die Röhre z. B. 1 cm hoch Terpentinöl gegossen und die dadurch erzeugte Ablenkung beobachtet, so wird, wenn jetzt nach und nach steigende Mengen von Alkohol zugesetzt werden, ein immer grösserer Drehungswinkel sich ergeben. Die Zahl der

Ist der active Körper fest, lässt sich derselbe also nur in Lösung untersuchen, so erhält man wieder, je nach der Zusammensetzung der letzteren, für $[\alpha]$ verschiedene Zahlen, welche nun nicht die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanz ausdrücken werden, sondern einen durch Einfluss der inactiven Flüssigkeit veränderten Werth, von welchem es ganz unbekannt ist, wie weit derselbe von dem ersteren abweicht.

Hat man als Lösungsmittel eine reine homogene Flüssigkeit angewandt, so dass nur indifferente Molecüle einer und derselben Art auf diejenigen des activen Körpers einwirken, so lässt sich die Veränderlichkeit der specifischen Rotation am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) als Abscissen und die entsprechenden Werthe für $[\alpha]$ als Ordinaten einträgt. Die Zu- oder Abnahme der specifischen Drehung stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional mit q vor, und kann somit durch die Formel:

$$\text{(I)} \qquad [\alpha] = A + Bq$$

ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In anderen Fällen erhält man dagegen eine Curve, welche gewöhnlich ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bildet, und dann lässt sich die Abhängigkeit der specifischen Drehung von q durch einen Ausdruck von der Form:

$$\text{(II)} \qquad [\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad \text{oder} \quad [\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$$ [1],

oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten darstellen.

activen Molecüle bleibt hierbei die nämliche, sie werden nur auf eine längere Schicht vertheilt. Bei Anwendung von Nicotin und allmäliges Verdünnen desselben mit Wasser würde der ursprüngliche Rotationswinkel immer mehr abnehmen.

[1]) Die drei Constanten A, B, C der Formel $[\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$ lassen sich nach Biot (Ann. chim. phys. [3] **11**, 96, §. 69) auf folgendem Wege berechnen, wenn für drei Lösungen mit $q_1\, q_2\, q_3$ Procentgehalt an inactivem Bestandtheil die zugehörigen specifischen Drehungen $[\alpha]_1\, [\alpha]_2\, [\alpha]_3$ bestimmt worden sind.

Setzt man:

$$A + B = a, \qquad BC = b, \qquad C = c,$$

so ergeben sich die Grössen a und c aus den zwei Gleichungen:

$$\{[\alpha]_2\, q_2 - [\alpha]_1\, q_1\} + \{[\alpha]_2 - [\alpha]_1\}\, c - \{q_2 - q_1\}\, a = 0,$$
$$\{[\alpha]_3\, q_3 - [\alpha]_1\, q_1\} + \{[\alpha]_3 - [\alpha]_1\}\, c - \{q_3 - q_1\}\, a = 0,$$

und sodann b aus jeder der drei folgenden Gleichungen:

$$\{[\alpha]_1 - a\}\, \{q_1 + c\} = -b,$$
$$\{[\alpha]_2 - a\}\, \{q_2 + c\} = -b,$$
$$\{[\alpha]_3 - a\}\, \{q_3 + c\} = -b.$$

In diesen Formeln drückt A die specifische Rotation der reinen Substanz aus und die Werthe für B (Formel I) oder B und C (Formel II) stellen die Zu- oder Abnahme dar, welche A durch die Einwirkung von 1 Proc. inactiven Lösungsmittels erleidet.

Ist $q = 0$, so hat man demnach die specifische Drehung der reinen Substanz; wird dagegen in den Gleichungen (I) oder (II) $q = 100$ gesetzt, so resultirt für $[\alpha]$ ein Werth, welcher als die specifische Rotation des activen Körpers bei unendlich grosser Verdünnung angesehen werden kann. Nimmt man an, dass in dem Falle $q = 100$ die active Substanz vollständig verschwunden ist, und die Flüssigkeit bloss aus dem inactiven Lösungsmittel allein besteht, so muss das Drehungsvermögen Null werden. Dies lässt sich nach Biot [1]) ebenfalls aus den obigen Ausdrücken ableiten, sowie dieselben gleichgesetzt werden mit der Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . d . p}$, welche die aus den unmittelbar beobachteten Ablenkungswinkeln α berechnete specifische Rotation ausdrückt. Führt man in der letzteren statt p, da $p + q = 100$ ist, den Werth $100 - q$ ein, und setzt z. B. unter Benutzung von Gleichung (I):

$$\frac{\alpha . 100}{l . d (100 - q)} = A + Bq,$$

so folgt:

$$\alpha = l . d \left[A + \left(B - \frac{A}{100}\right) q - \frac{B}{100} q^2\right].$$

Wird in dieser Gleichung $q = 100$ gesetzt, so wird $\alpha = 0$, d. h. das Drehungsvermögen ist verschwunden. — Ist dagegen $q = 0$, so bleibt $\alpha = l . d . A$, nämlich der Drehungswinkel, welchen eine l dm lange Schicht der reinen Substanz von der Dichtigkeit d bewirkt. Hieraus folgt $\frac{\alpha}{ld} = A$, und da zugleich $\frac{\alpha}{ld} = [\alpha]$ ist, so hat man $[\alpha] = A$, somit die specifische Rotation der activen Substanz ohne Gegenwart des Lösungsmittels.

Schliesslich ist:

$$a - \frac{b}{c} = A, \qquad \frac{b}{c} = B, \qquad c = C.$$

Biot bringt die Gleichung:

$$[\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}$$

auch in die Form:

$$[\alpha] = A + \frac{B' q}{1 + C' q}, \quad \text{worin} \quad B' = \frac{B}{C} \quad \text{und} \quad C' = \frac{1}{C}.$$

Statt q kann man in die obigen Formeln selbstverständlich auch p einführen, und schreiben:

$$[\alpha] = A + B\,(100 - p),$$
$$[\alpha] = A + B\,(100 - p) + C\,(100 - p)^2.$$

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **10**, 399, §. 59; **59**, 224, §. 15.

Bei flüssigen activen Körpern, welche sich in allen Verhältnissen mit einer indifferenten Flüssigkeit mischen lassen, kann man die Veränderungen der ursprünglichen specifischen Rotation bis zu den verdünntesten Lösungen durch Versuche bestimmen, und also die vollständige Curve von $q = 0$ bis nahezu $q = 100$ construiren. Berechnet man in diesem Falle aus einer Anzahl von Lösungen die Constante A, so muss hierfür ein Werth resultiren, welcher um so genauer mit der wirklichen specifischen Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, ein je grösseres Stück der Curve die ausgeführten Beobachtungen umfassen, und je näher dasselbe der Abscisse $q = 0$ zurückt, d. h. also stärkeren Concentrationen entspricht.

Wenn der active Körper fest ist, so lässt sich dessen ursprüngliche specifische Drehung nicht direct bestimmen und man kann hierbei je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz nur ein mehr oder weniger grosses Stück der Curve feststellen, welches erst in gewisser Entfernung vom Nullpunkt des Coordinatensystems beginnt. Berechnet man aus den vorhandenen Beobachtungen die Constanten der Formeln (I) oder (II), so werden die erhaltenen Werthe nur streng dienen können zur Interpolation innerhalb der Verdünnungsgrenzen, welche die zu den Versuchen benutzten Lösungen besessen hatten.

Es fragt sich nun, wie weit man in diesem Falle berechtigt ist, den für die Constante A erhaltenen Werth als die specifische Drehung der reinen Substanz anzusehen. Die Extrapolation, welche man hierbei begeht, wird zulässig sein, wenn die Aenderung der specifischen Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ (oder einer anderen) um so unsicherer die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanz darstellen, je kleiner das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte. Es hängt also von der grösseren oder geringeren Löslichkeit des activen Körpers ab, wie weit dieses Ziel erreichbar ist. Lassen sich von demselben nur verdünnte Lösungen darstellen, und zeigt sich zugleich, dass die Zu- oder Abnahmen in den Werthen für $[\alpha]$ nicht proportional mit q fortschreiten, so wird in diesem Falle gar keine Hoffnung vorhanden sein, zur Kenntniss der specifischen Drehung der reinen Substanz zu gelangen.

Führt man in die Formeln (I) und (II) statt q den Gehalt an activer Substanz in 100 Gew.-Thln. Lösung $= p$ ein, so drückt dann die Constante A die specifische Rotation bei unendlich grosser Verdünnung aus, und die Drehung des reinen Körpers resultirt, wenn $p = 100$ gesetzt wird. Die Anwendung von q ist aber nach den obigen Darlegungen vorzuziehen.

Bei der Ermittelung des Drehungsvermögens nach der Formel $[\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . c}$ wird die Bestimmung der specifischen Gewichte der

Lösungen unterlassen und bloss deren Concentration c mit Hülfe eines Kölbchens von bekanntem Voluminhalt festgestellt. Aendert man dann die obigen Gleichungen (I) und (II) in $[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c$ und $\mathfrak{A} + \mathfrak{B}c + \mathfrak{C}c^2$ um und setzt $c = 100$, so resultirt die specifische Drehung für eine Flüssigkeit, welche in 100 ccm 100 g active Substanz enthält. Dies würde aber nur dann den reinen Körper repräsentiren, wenn die Dichtigkeit desselben = 1 wäre; ist sie, wie es immer der Fall sein wird, eine andere = δ, so müsste für c der Werth $100\,\delta$ eingesetzt werden. Dieser Bedingung lässt sich aber nur sehr selten, und auch dann nicht mit Sicherheit genügen, da sie die Kenntniss des specifischen Gewichtes der activen Substanz in einem unbekannten amorphen Zustand voraussetzt; es sind daher alle Angaben von specifischen Drehungen, welchen bloss die Concentration beigefügt ist, und die Dichte oder die gewichtsprocentische Zusammensetzung fehlt, für die Berechnung der Rotation der lösungsmittelfreien Substanzen nicht zu verwenden.

Schliesslich ist in Bezug auf krystallisirte Körper noch hervorzuheben, dass die aus Lösungen derselben abgeleitete Constante A selbstverständlich nur die Drehung ausdrückt, welche den Molecülen eigen ist. Dieser Werth kann wesentlich abweichen von der specifischen Rotation, welche die festen Krystalle besitzen, indem, wie §. 7 gezeigt, bei letzteren ausser der molecularen Drehung noch die Krystalldrehung in Wirkung kommt.

51. Umrechnungen. Die Veränderlichkeit der specifischen Drehung gelöster Körper kann, wie oben ausgeführt, dargestellt werden als Function:

1. des Procentgehaltes der Lösung an inactiver Flüssigkeit q durch:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2; \tag{I}$$

2. des Procentgehaltes an activer Substanz p durch:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2; \tag{II}$$

3. der Concentration c an activer Substanz (Anzahl Gramme in 100 ccm Lösung) durch:

$$[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c + \mathfrak{C}.c^2, \tag{III}$$

wobei aber in dieser Formel die Constante $\mathfrak{A}$ keine bestimmte Bedeutung hat.

Sehr häufig fallen die dritten Constanten dieser Ausdrücke fort.

Zur gegenseitigen Umrechnung der Constanten der Gleichungen (I) und (II) ist zu setzen[1]):

[1]) Die Berechnung von A aus Gleichung (II) folgt, indem man in Gleichung (I) $q = 0$, und in (II) $p = 100$ nimmt, und dann die Ausdrücke gleich setzt. Umgekehrt ergiebt sich a aus Gleichung (I), wenn in (I) $q = 100$ und in (II) $p = 0$ eingeführt wird.

$a = A + 100B + 10\,000\,C$	$A = a + 100b + 10\,000\,c$
$b = -B - 200\,C$	$B = -b - 200\,c$
$c = C$	$C = c.$

So hatte z. B. Tollens [1]) für Rohrzucker in wässerigen Lösungen folgende, innerhalb $p = 3$ bis 69 Proc. geltende Formel aufgestellt:

$$[\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015035\,p - 0{,}0003986\,p^2.$$

Daraus ergiebt sich in Bezug auf $q = 31$ bis 97 Proc.:

$$[\alpha]_D = 63{,}904 + 0{,}064686\,q - 0{,}0003986\,q^2.$$

Ferner war für Campher, gelöst in Benzol, zwischen den Grenzen $q = 37$ bis 76 gefunden worden [Landolt [2])]:

$$[\alpha]_D = 55{,}21 - 0{,}1630\,q,$$

woraus für $p = 24$ bis 63 folgt:

$$[\alpha]_D = 38{,}91 + 0{,}1630\,p.$$

Man kommt ferner in die Lage, die für eine Substanz, deren Moleculargewicht M sein soll, ermittelten Constanten der Gleichung:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2$$

so umrechnen zu müssen, dass sie für ein Derivat (Hydrat, Salz u. s. w.) gelten, welchem das Moleculargewicht M_1 zukommt. Dann geht die obige Formel über in:

$$[\alpha] = a_1 + b_1 p + c_1 p^2,$$

und die Constanten der letzteren ergeben sich [3]):

1. im Falle $M < M_1$ aus:

$$a_1 = a\,\frac{M}{M_1}, \qquad b_1 = b\left(\frac{M}{M_1}\right)^2, \qquad c_1 = c\left(\frac{M}{M_1}\right)^3;$$

2. im Falle $M > M_1$ aus:

$$a_1 = a\,\frac{M_1}{M}, \qquad b_1 = b\left(\frac{M_1}{M}\right)^2, \qquad c_1 = c\left(\frac{M_1}{M}\right)^3.$$

Es war z. B. von Tollens [4]) für wasserfreie Glucose $C_6H_{12}O_6 = 180 = M$ aus den Beobachtungen folgende Formel abgeleitet worden:

$$[\alpha]_D = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}00051683\,p^2.$$

Daraus berechnet sich für Glucosehydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O = 198 = M_1$, unter Berücksichtigung, dass $M < M_1$ ist, die Gleichung:

$$[\alpha]_D = 47{,}73 + 0{,}015534\,p + 0{,}00038830\,p^2.$$

Man hat ferner, da $p + q = 100$ ist, die Gleichungen:

$$A + B(100-p) + C(100-p)^2 = A + 100\,B + 10\,000\,C + bp + cp^2,$$
$$a + b\,(100-q) + c\,(100-q)^2 = a + 100\,b + 10\,000\,c + Bq + Cq^2,$$

woraus die Beziehungen zwischen B und b, sowie C und c folgen.

[1]) Tollens, B. **10**, 1410; **17**, 1757. — [2]) Landolt, L. A. **189**, 334. — [3]) In der Einleitung §. 2, S. 5, ist die Rechnung nur in Bezug auf den Fall $M < M_1$ angegeben worden. — [4]) Tollens, B. **17**, 2238.

52. Experimentelle Prüfung der Biot'schen Formeln. Mit welchem Grade von Sicherheit die wahre specifische Rotation einer Substanz aus ihren Lösungen abgeleitet werden kann, lässt sich an flüssigen activen Körpern verfolgen. Man bestimmt zunächst die specifische Drehung derselben direct, stellt sodann eine Anzahl Mischungen mit einer inactiven Flüssigkeit dar, und berechnet aus deren Rotationsvermögen die Constanten der Formeln: $[\alpha] = A + Bq$ oder $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$. Die bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhaltenen Grössen A müssen dann alle nahezu mit dem beobachteten Werthe $[\alpha]$ übereinstimmen, und es fragt sich ferner, wie weit diese Annäherung sich vermindert, wenn nur schwache Concentrationen der Rechnung zu Grunde gelegt werden, also der Fall eines schwer löslichen Körpers angenommen wird.

Versuche dieser Art sind mit Rechts- und Linksterpentinöl, Nicotin und Aethyltartrat vorgenommen worden [Landolt [1])]. Bei den nachfolgenden Beobachtungen, deren Angabe beispielswegen ausführlich erfolgt, wurden die Drehungswinkel α meist mittelst des Wild'schen Polaristrobometers bestimmt, und zwar durch zehnmalige Einstellung. Die durch Anwendung von Wasserbadröhren hergestellte Normaltemperatur betrug 20°; die Dichten d sind auf Wasser von 4° reducirt [2]).

I. *Linksdrehendes Terpentinöl.*

Es wurde französisches Oel vom Siedepunkt 160 bis 162° benutzt, und die Drehung mittelst zwei Röhren von verschiedener Länge bestimmt:

d_4^{20}	l in dm	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20^0}$
0,8629	0,9992	— 31,91	— 37,00
„	2,1979	— 70,20	— 37,02
			Mittel: — 37,01.

[1]) Landolt, L. A. **189**, 311 (1877). — [2]) In den vorliegenden Tabellen ist eine Kürzung aller in der Originalabhandlung angegebenen Zahlen, welche sich bezüglich p und q auf vier, d auf fünf, α und $[\alpha]$ auf drei Decimalen erstreckten, vorgenommen worden. In Folge dessen kann eine Nachrechnung von $[\alpha]$ aus den jetzigen Ziffern in manchen Fällen vielleicht ein Resultat liefern, welches um eine oder zwei Einheiten der zweiten Decimale von dem angeführten Werthe abweicht. Solche Unterschiede sind aber für das Weitere ohne Belang.

a) Mischungen mit Alkohol.

Das spec. Gewicht des angewandten Alkohols betrug $d_4^{20} = 0{,}7957$:

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Alkohol q	d_4^{20}	α für $l = 2{,}1979$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
I	90,05	9,95	0,8556	— 62,72°	— 37,04°
II	69,94	30,06	0,8392	— 48,05	— 37,25
III	49,97	50,03	0,8254	— 34,04	— 37,55
IV	29,97	70,03	0,8127	— 20,29	— 37,90
V	10,01	89,99	0,8011	— 6,78	— 38,49

b) Mischungen mit Benzol.

Hierzu diente Benzol vom Siedepunkte 80,4° und der Dichte $d_4^{20} = 0{,}8803$:

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Benzol q	d_4^{20}	α für $l = 2{,}1979$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
I	89,92	10,08	0,8634	— 63,47°	— 37,19°
II	77,93	22,07	0,8644	— 55,50	— 37,49
III	65,06	34,94	0,8656	— 46,79	— 37,80
IV	51,05	48,95	0,8677	— 37,18	— 38,18
V	36,90	63,10	0,8705	— 27,20	— 38,52
VI	22,06	77,94	0,8738	— 17,21	— 39,03
VII	9,98	90,02	0,8771	— 7,59	— 39,45

c) Mischungen mit Essigsäure.

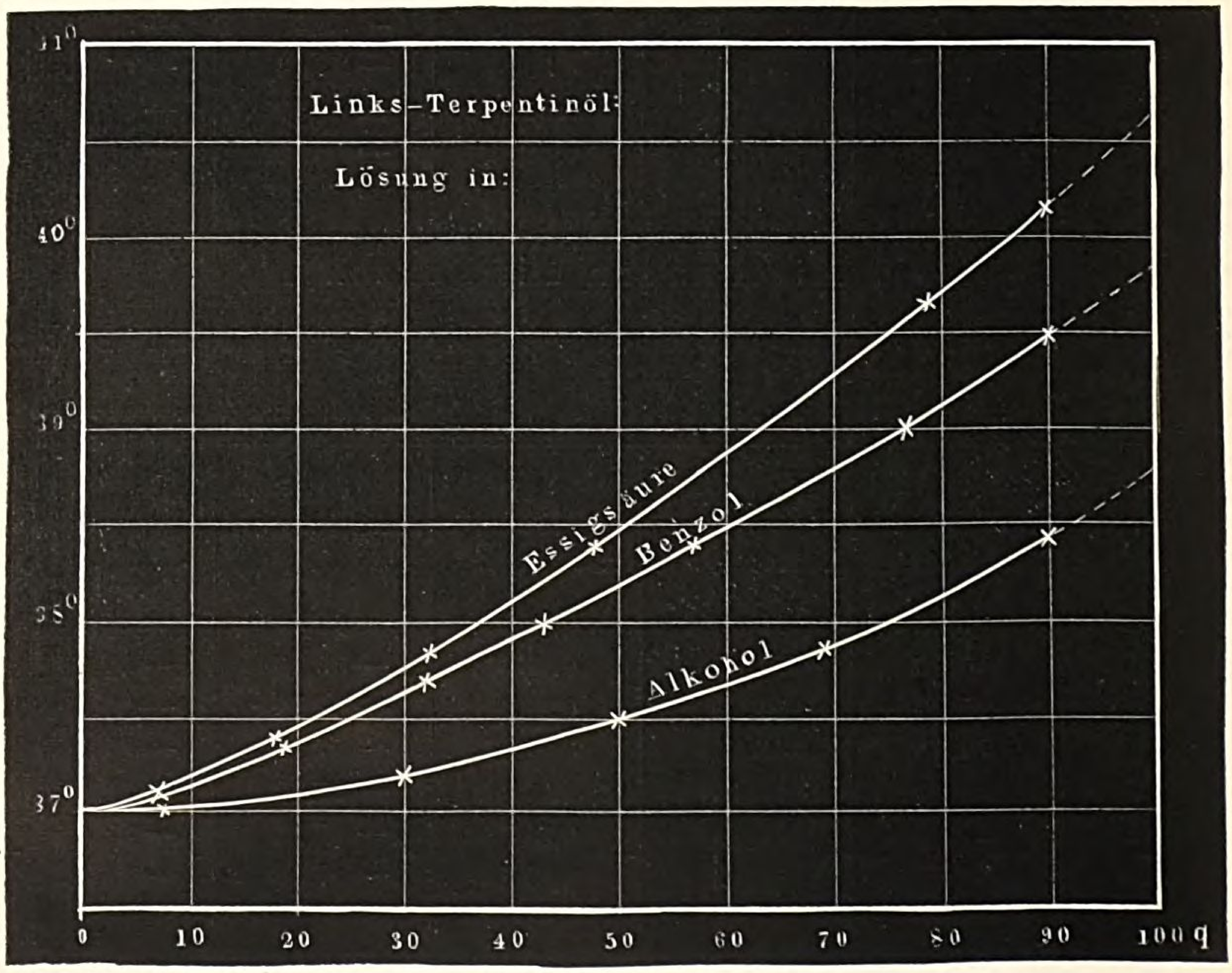
Der angewandte Eisessig hatte die Dichte $d_4^{20} = 1{,}0502$, entsprechend 99,8 bis 99,9 Proc. Essigsäure:

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Essigsäure q	d_4^{20}	α für $l = 2{,}1979$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
I	90,16	9,84	0,8757	— 64,46°	— 37,15°
II	78,07	21,93	0,8917	— 57,23	— 37,41
III	64,86	35,14	0,9116	— 49,24	— 37,89
IV	50,97	49,03	0,9353	— 40,27	— 38,43
V	22,96	77,04	0,9918	— 19,86	— 39,67
VI	9,84	90,16	1,0233	— 8,90	— 40,22

Wie die vorstehenden Beobachtungen zeigen, nimmt bei allen drei Verdünnungsmitteln die specifische Drehung des Terpentinöls mit

steigendem Gehalte an q zu, und zwar giebt die graphische Darstellung (Fig. 16) Curven, von welchen diejenige für Essigsäure am stärksten ansteigt, weniger die für Benzol, und am geringsten diejenige für Alkohol. Die Curven sind zwar nur schwach gekrümmt, weichen aber von der geraden Linie zu sehr ab, als dass die Formel $[\alpha] = A + Bq$ Anwendung finden könnte. Bestimmt man die Constante A derselben

Fig. 16.



aus zwei Mischungen, so resultiren Werthe, welche durchweg kleiner sind, als die specifische Drehung des reinen Terpentinöls (37,01), und die sich um so mehr von derselben entfernen, je verdünnter die zur Berechnung angewandten Lösungen sind. Dies ist z. B. aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Aus den Mischungen mit Alkohol	ergiebt sich $A =$	Abweichung von 37,01	Extrapolation
I und II	36,93	— 0,08	10 Proc.
II „ III	36,79	— 0,22	30 „
III „ IV	36,66	— 0,35	50 „
IV „ V	35,87	— 1,14	70 „

Wendet man dagegen die Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ an, und berechnet deren Constanten aus den Lösungen mit dem kleinsten, einem mittleren, und dem grössten Gehalt an q, so resultirt für A ein der specifischen Rotation des reinen Terpentinöls sehr nahe liegender

Werth, und ferner schliesst sich die Formel der ganzen ermittelten Curve (von $q = 10$ bis 90) in befriedigender Weise an.

Es folgt aus den Mischungen mit:

a) *Alkohol*, berechnet aus den Lösungen I, III, V:

$$[\alpha]_D = 36,97 + 0,004816\,q + 0,0001331\,q^2.$$

b) *Benzol*, berechnet aus den Lösungen I, IV, VII:

$$[\alpha]_D = 36,97 + 0,021531\,q + 0,0000667\,q^2.$$

c) *Essigsäure*, berechnet aus den Lösungen I, IV, VI:

$$[\alpha]_D = 36,89 + 0,024553\,q + 0,0001369\,q^2.$$

Diese Formeln geben folgende Interpolationswerthe:

Lösungen in:	Mischung Nr.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Rech.-Beob.
Alkohol . .	II	30,06	37,25°	37,24°	— 0,01°
	IV	70,03	37,90	37,96	+ 0,06
Benzol . .	II	22,07	37,49	37,48	— 0,01
	III	34,94	37,80	37,80	0,00
	V	63,10	38,52	38,59	+ 0,07
	VI	77,04	39,03	39,03	0,00
Essigsäure .	II	21,93	37,41	37,50	+ 0,09
	III	35,14	37,89	37,93	+ 0,04
	V	77,04	39,67	39,60	— 0,07

Benutzt man zur Berechnung der Constanten A der dreigliedrigen Formel bloss die verdünnten Lösungen, so resultiren Abweichungen folgender Art:

Aus den Mischungen mit:		ergiebt sich $A =$	Abweichung von 37,01	Extrapolation
Alkohol . .	II, IV, V	37,20°	+ 0,19°	30 Proc.
	III, IV, V	35,13	— 1,88	50 „
Benzol . .	III, V, VI	37,26	+ 0,25	35 „
	V, VI, VII	35,42	— 1,59	63 „
Essigsäure .	II, IV, VI	36,65	— 0,36	22 „
	IV, V, VI	36,00	— 1,01	49 „

Die Abweichungen vom richtigen Werth betragen demnach ein bis zwei Grade, sowie in den Mischungen mehr als 50 Proc. inactiver Flüssigkeit enthalten ist.

II. Rechtsdrehendes Terpentinöl.

Das angewandte amerikanische Oel zeigte bei der Temperatur 21° folgende Dichte und Drehungswinkel, welche letztere mittelst zwei Polarisationsapparaten bestimmt wurden:

d_4^{21}	Pol.-Apparat	l	α_D	$[\alpha]_D^{21}$
0,9108	I	2,1990 dm	+ 28,35°	+ 14,16°
	II	2,1990 „	+ 28,315	+ 14,14
			Mittel:	14,15.

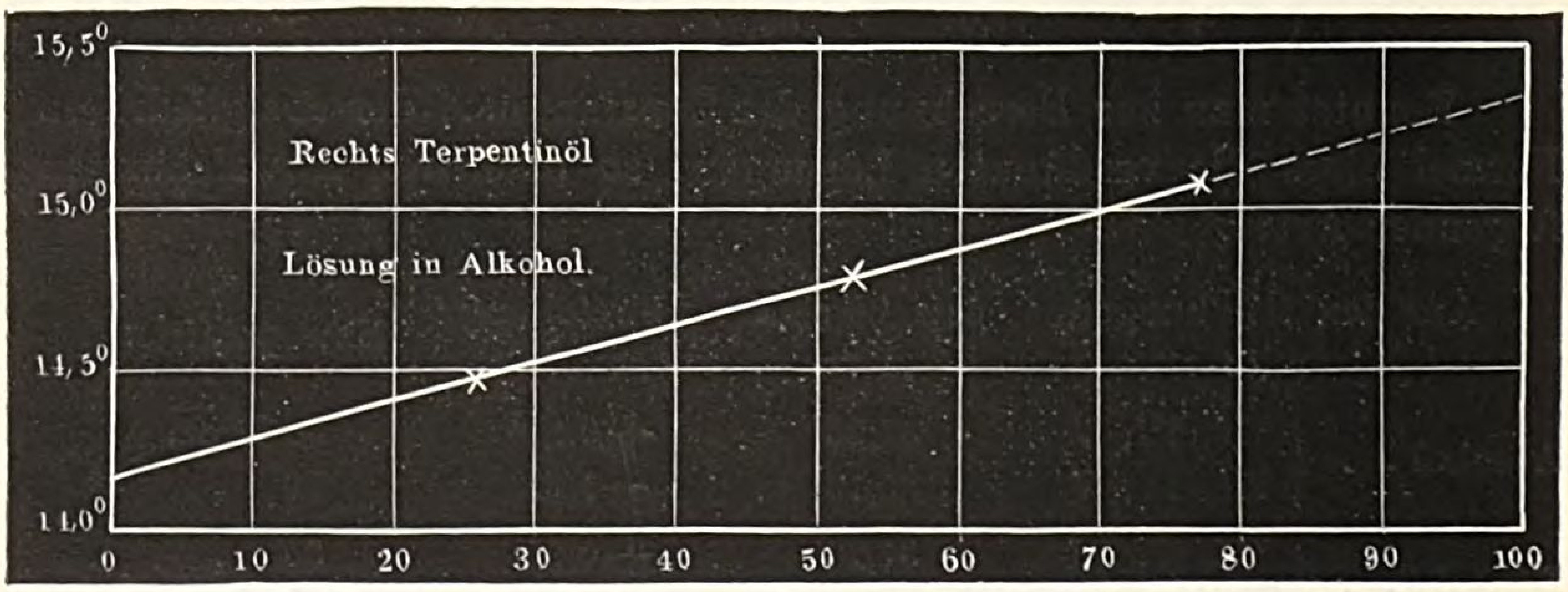
Mischungen mit Alkohol.

Es wurden folgende Gemenge hergestellt:

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Alkohol q	d_4^{22}	α für $l = 2{,}199$ dm	$[\alpha]_D^{22}$
I	73,09	26,91	0,8765	+ 20,42°	+ 14,50°
II	47,51	52,49	0,8464	+ 13,08	+ 14,79
III	22,24	77,76	0,8186	+ 6,04	+ 15,10

Es tritt also auch hier mit steigender Verdünnung eine schwache Zunahme der specifischen Rotation ein, und zwar zeigt die graphische Darstellung (Fig. 17), dass die drei Punkte fast genau in einer geraden

Fig. 17.



Linie liegen. Es kann demnach die einfache Formel $[\alpha] = A + Bq$ angewandt werden, für deren Constanten sich folgende Werthe berechnen:

Aus I und II	$A = 14{,}19$	$B = +0{,}01142$
„ II „ III	14,15	0,01215
„ I „ III	14,18	0,01178

Die für A erhaltenen Zahlen stimmen hiernach sehr nahe mit der direct beobachteten specifischen Drehung des Terpentinöls = 14,15° überein.

Das Mittel der obigen Werthe für A und B giebt die Interpolationsformel:

$$[\alpha]_D^{22} = 14{,}17 + 0{,}01178\,q.$$

III. Nicotin (linksdrehend).

Das durch Destillation von käuflichem Nicotin im Wasserstoffstrom hergestellte und auf seine Reinheit geprüfte Präparat besass den Siedepunkt 246,6 bis 246,8° bei 745 mm Druck. Sein Drehungsvermögen, sowie dasjenige der nachfolgenden Mischungen wurden mittelst des Wild'schen Polaristrobometers bestimmt:

d_4^{20}	l	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1,0110	0,9992 dm	— 163,20°	— 161,55°.

a) Mischungen mit Alkohol.

Der benutzte Alkohol besass das specifische Gewicht $d_4^{20} = 0,7957$:

Mischung Nr.	Nicotin p	Alkohol q	d_4^{20}	α für $l = 0,9992$	$[\alpha]_D^{20}$
I	90,09	9,91	0,9884	— 141,16°	— 158,65°
II	74,93	25,07	0,9536	— 110,62	— 154,92
III	59,93	40,07	0,9200	— 83,63	— 151,78
IV	45,08	54,92	0,8875	— 59,49	— 148,81
V	30,03	69,97	0,8554	— 37,32	— 145,42
VI	14,96	85,04	0,8251	— 17,46	— 141,60

Wie ersichtlich nimmt die specifische Rotation des Nicotins bei steigendem Alkoholzusatz ab. Die graphische Darstellung (Fig. 18) führt auf eine gerade Linie mit kleinen Abweichungen nach beiden Seiten derselben, und entsprechend erhält man für die Constanten der Formel $[\alpha] = A + Bq$ nahezu die nämlichen Werthe, gleichgültig welche Mischungen der Rechnung zu Grunde gelegt werden:

Aus den Mischungen:	ergiebt sich $A =$	Abweichung von 161,55	Extrapolation	$B =$
I und III	160,90°	— 0,65°	10 Proc.	— 0,2281
II „ IV	160,06	— 1,49	25 „	— 0,2049
III „ V	160,31	— 1,24	40 „	— 0,2127
IV „ VI	161,96	+ 0,41	55 „	— 0,2393
I „ VI	160,90	— 0,65	10 „	— 0,2269

Es resultiren somit auch aus den verdünnten Lösungen für A Zahlen, welche in Anbetracht der starken Drehung noch ziemlich nahe mit dem für reines Nicotin gefundenen Werthe $[\alpha] = 161,55$ übereinstimmen. Die Mittel von A und B geben die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 160,83 - 0,2224\,q,$$

welche folgende Interpolationszahlen giebt:

Mischung Nr.	q	$[\alpha]$ beobachtet	$[\alpha]$ berechnet	Rech.-Beob.
I	9,91	158,65°	158,63°	— 0,02
II	25,07	154,92	155,26	+ 0,34
III	40,07	151,78	151,92	+ 0,14
IV	54,92	148,81	148,62	— 0,19
V	69,97	145,42	145,27	— 0,15
VI	85,04	141,60	141,92	+ 0,32

b) Mischungen mit Wasser.

Mischung Nr.	Nicotin p	Wasser q	d_4^{20} [1]	l in dm	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
I	89,92	10,08	1,0267	0,9992	— 123,47°	— 133,85°
II	78,39	21,61	1,0353	0,9992	— 88,82	— 109,53
III	65,90	34,10	1,0401	0,9992	— 64,54	— 94,24
IV	53,48	46,52	1,0365	0,9992	— 47,95	— 86,58
V	34,29	65,71	1,0228	0,4982	— 14,11	— 80,78
VI	17,68	82,32	1,0116	0,4982	— 6,855	— 76,94
VII	16,34	83,66	1,0096	0,4982	— 6,317	— 76,88
VIII	8,97	91,03	1,0047	0,9992	— 6,804	— 75,53

Hiernach erleidet die specifische Drehung des Nicotins bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, sodann allmälig schwächer werdende Verminderung. Die stark gekrümmte Curve (Fig. 18) bildet einen Hyperbelast, und es ist nicht möglich, mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$, auch bei Zufügung eines vierten oder fünften Gliedes, genügende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu erzielen. Die specifische Drehung des reinen Nicotins wird nur dann annähernd erhalten, wenn man die für die concentrirtesten Lösungen gefundenen Zahlen zur Rechnung verwendet. So resultirt zum Beispiel

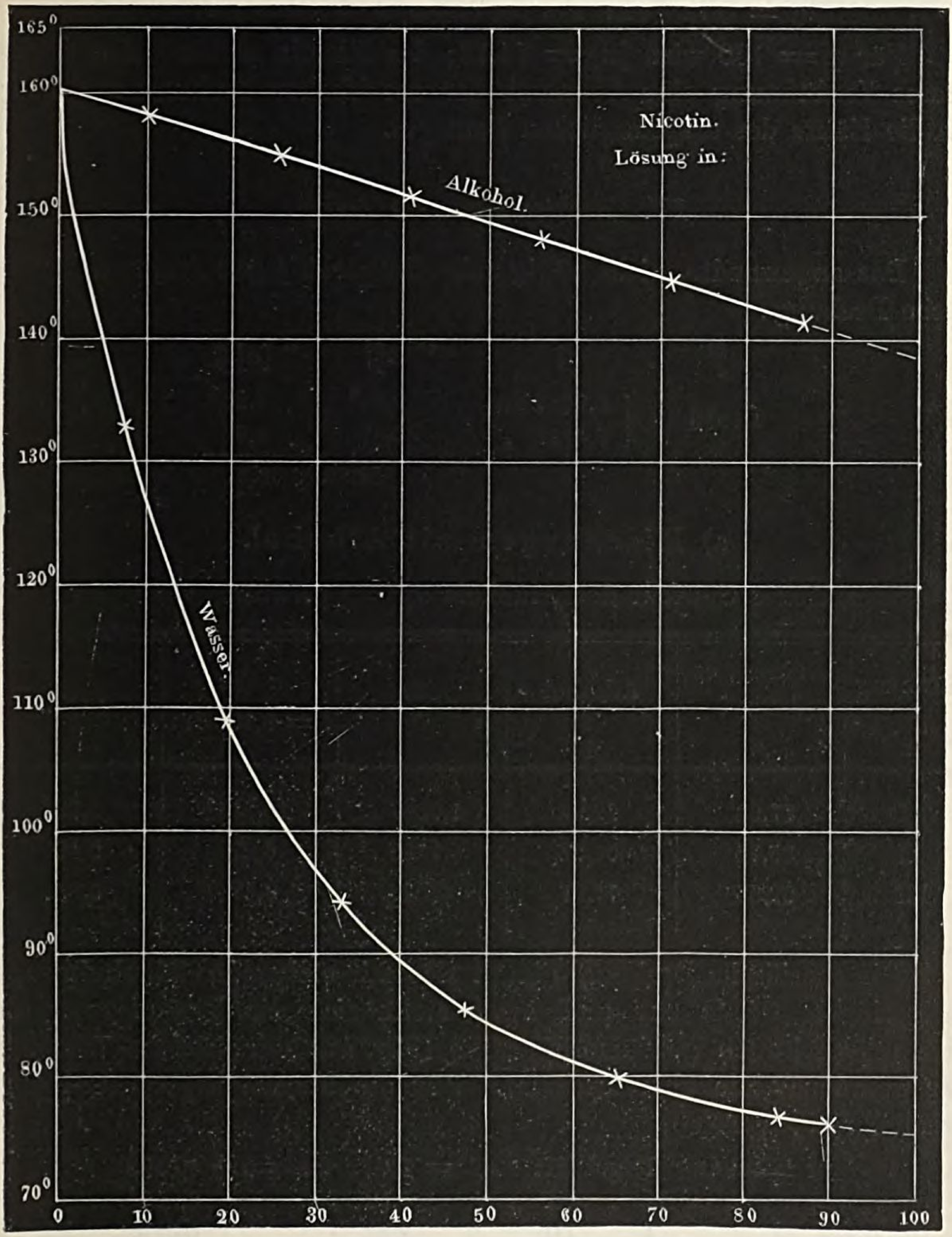
aus den Mischungen:	I, II, III	I, IV, VII	IV, V, VIII
$A =$	163,17	153,00	141,16.

Will man die ganze Curve ausdrücken, so muss eine Gleichung anderer Form gewählt werden, wie z. B. nachstehende, welche fünf Constanten enthält:

$$[\alpha] = 115{,}019 - 1{,}70607\,q + \sqrt{2140{,}8 - 108{,}867\,q + 2{,}5572\,q^2}.$$

[1]) Das specifische Gewicht der Mischungen nimmt bei steigender Wassermenge anfangs zu, erreicht bei Lösung III ein Maximum, und vermindert sich dann wieder.

Fig. 18.



Mischung Nr.	q	$[\alpha]$ beobachtet	$[\alpha]$ berechnet	Rech.-Beob.
I	10,08	133,85°	133,92°	+ 0,07
II	21,61	109,53	109,49	— 0,04
III	34,10	94,24	94,28	+ 0,04
IV	46,52	86,58	86,74	+ 0,16
V	65,71	80,78	80,56	— 0,22
VI	82,31	76,94	77,08	+ 0,14
VII	83,66	76,88	76,84	— 0,04
VIII	91,03	75,53	75,56	+ 0,03

Für reines Nicotin ($q = 0$) ergiebt die obige Formel:

$[\alpha] = 161,29$ statt des beobachteten Werthes $161,55^0$.

Für $q = 100$ wird $[\alpha] = 74,13$; das Nicotin erfährt also durch grosse Verdünnung eine Abnahme der specifischen Drehung um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Betrages.

IV. Rechtsweinsaures Aethyl.

Das angewandte, nicht völlig reine Präparat [1]) gab folgende specifische Drehung:

d_4^{20}	l	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1,1989	0,9992 dm	9,32⁰	8,29⁰
	0,4982 „	4,97	8,33
		Mittel:	8,31

a) Mischungen mit Alkohol.

Specifisches Gewicht des Alkohols $d_4^{20} = 0,7962$:

Mischung Nr.	Weinsaures Aethyl p	Alkohol q	d_4^{20}	α für $l = 2,199$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
I	77,98	22,02	1,0837	16,315⁰	8,78⁰
II	35,74	64,26	0,9089	6,87	9,62
III	22,33	77,67	0,8634	4,17	9,85

Die specifische Drehung nimmt also mit steigender Alkoholmenge in geringem Grade zu, und zwar stellt sich die Veränderung als eine sehr schwach gekrümmte Curve (Fig. 19) dar, welche fast mit der geraden Linie übereinstimmt. Für die Formel $[\alpha] = A + Bq$ erhält man:

aus Mischung I und II:	$A = 8,34$	$B = +0,0198$
„ „ II „ III	8,52	0,0170
„ „ I „ III	8,36	0,0192

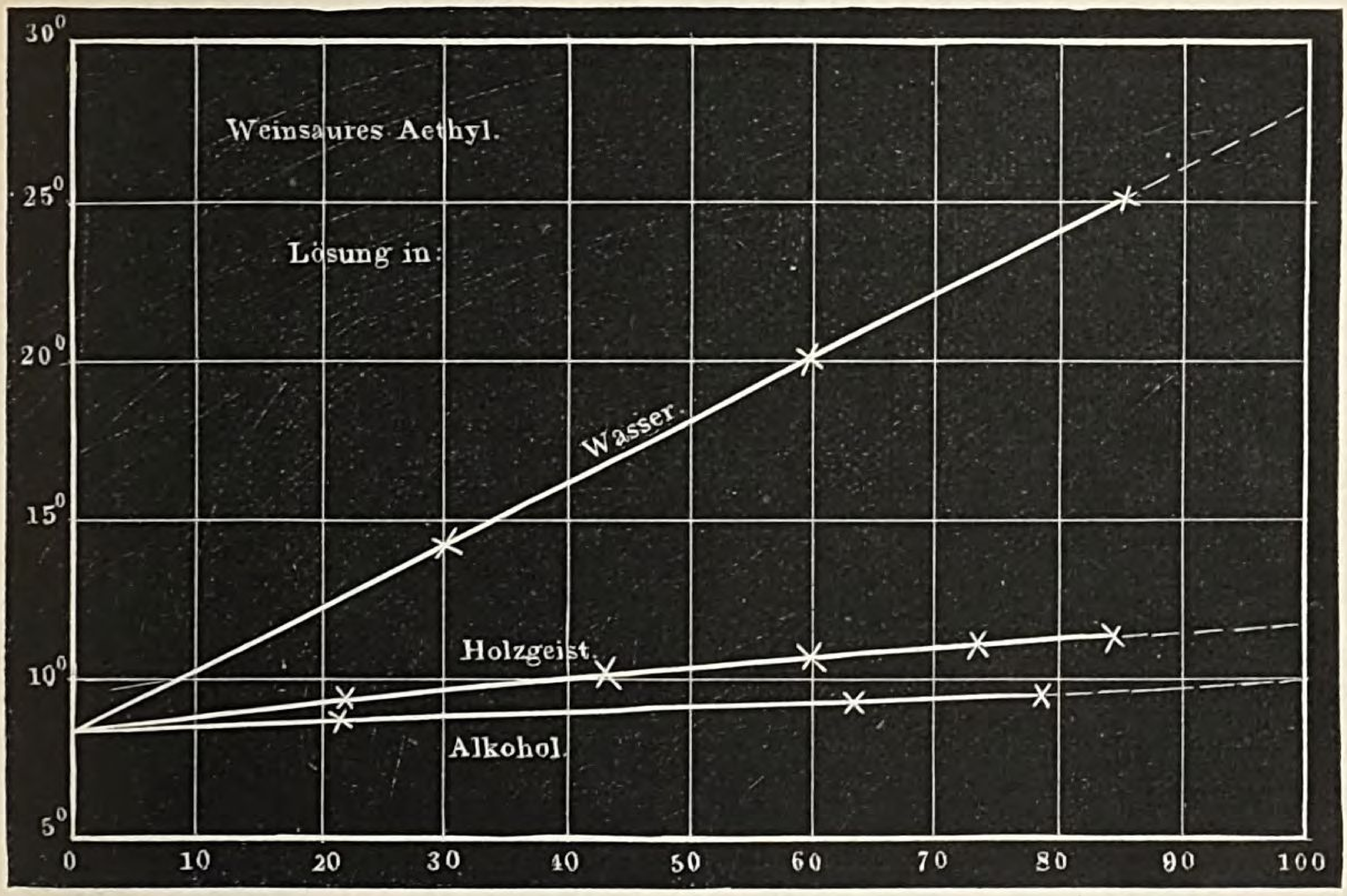
und im Mittel:

$$[\alpha]_D = 8,41 + 0,0187\, q.$$

Bei Zugrundelegung der Formel mit drei Constanten ergiebt sich $A = 8,27$.

[1]) Für die vorliegende Untersuchung war die nicht gänzliche Reinheit des Präparates ohne Belang. Man hätte ebenso gut eine Mischung des activen Körpers mit irgend einer inactiven Substanz zu Grunde legen und prüfen können, wie weit sich aus den Lösungen die ursprüngliche specifische Rotation der Mischung wiederfinden lässt.

Fig. 19.



b) Mischungen mit Methylalkohol.

Mischung Nr.	Weinsaures Aethyl p	Methylalkohol q	d_4^{20}	α für $l = 2{,}198$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
I	77,46	22,54	1,0882	17,88°	9,65°
II	56,65	43,35	1,0007	12,97	10,41
III	39,92	60,08	0,9381	8,98	10,92
IV	26,97	73,03	0,8946	5,87	11,07
V	15,31	84,69	0,8568	3,23	11,21

Die ebenfalls geringe Vermehrung, welche die specifische Drehung des Aethyltartrats durch Methylalkohol erfährt, schreitet nicht proportional der Verdünnung vor, sie stellt sich vielmehr als eine anfangs stärker, später geringer steigende Curve dar. (In Fig. 19 tritt wegen des kleinen Maassstabes die Krümmung wenig hervor.) Aus den Mischungen I, III, V resultirt:

$$[\alpha]_D = 8{,}42 + 0{,}0625\,q - 0{,}0003479\,q^2$$

deren Constante A sich der specifischen Rotation des angewandten Aethyltartrats ziemlich nahe anschliesst. Benutzt man zur Berechnung die verdünnten Lösungen III, IV, V, so wird $A = 10{,}25$, also bereits stark abweichend vom richtigen Werth 8,31.

c) Mischungen mit Wasser.

Dieselben wurden sofort nach ihrer Herstellung polarimetrisch untersucht:

Mischung Nr.	Weinsaures Aethyl p	Wasser q	d_4^{20}	l in dm	α	$[\alpha]_D^{20}$
I	69,69	30,31	1,1508	2,198	24,68°	14,00°
II	39,82	60,18	1,0884	2,199	19,27	20,22
III	13,89	86,11	1,0292	2,198	7,92	25,20

Die beträchtliche Vermehrung, welche hiernach das Drehvermögen des weinsauren Aethyls durch steigenden Wasserzusatz erfährt, geht annähernd proportional dem letzteren vor sich. Für die Constanten der Formel $[\alpha] = A + Bq$ erhält man:

aus Mischung	I und II:	$A = 7{,}69$	$B = +0{,}2082$
„ „	II „ III	8,66	0,1920
„ „	I „ III	7,92	0,2007

und im Mittel:

$$[\alpha]_D = 8{,}09 + 0{,}2003\, q.$$

Die stärkere Abweichung, welche hier die Constante A von der specifischen Drehung des ursprünglichen weinsauren Aethyls (8,31) zeigt, kann Folge von beginnender Verseifung desselben sein. Nach Verfluss von 48 Stunden gaben die obigen Lösungen bereits um 0,1 bis 0,2° kleinere Ablenkungswinkel.

Aus sämmtlichen obigen mit Terpentinöl, Nicotin und Aethyltartrat angestellten Versuchen, sowie aus vielen anderen Erfahrungen haben sich folgende Verhältnisse ergeben:

1. Die specifische Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzliche, sondern nur stetig fortschreitende Veränderungen. Ob die letzteren in einer Vermehrung oder Verminderung bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsaures Aethyl bei der Mischung mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine Zunahme, Nicotin und Campher (für welchen die Versuche im §. 53 folgen) stets eine Abnahme der specifischen Rotation. Auf einen und denselben activen Körper wirken aber wachsende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz ungleichem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkte, der die Drehung der reinen Substanz bezeichnet, strahlenförmig aus einander gehen.

Je verdünnter demnach die Lösung eines activen Körpers ist, desto mehr entfernt sich die specifische Rotation desselben von derjenigen, welche er in reinem Zustande besitzt. Die ganze hierbei auftretende Veränderung wird ersichtlich, wenn man aus den Interpolationsformeln die Grenzwerthe für $q = 0$ (reine Substanz) und $q = 100$ (Maximum der Verdünnung) bestimmt. Bei den untersuchten Substanzen ergeben sich folgende Zahlen:

Active Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$	$[\alpha]_D$ beim Maximum der Verdünnung $q = 100$	Differenz
Terpentinöl (linksdrehend)	Alkohol	36,97°	38,79°	+ 1,82°
	Benzol	36,97	39,79	+ 2,82
	Essigsäure	36,89	40,72	+ 3,83
Terpentinöl (rechtsdrehend)	Alkohol	14,17	15,35	+ 1,18
Nicotin (linksdrehend)	Alkohol	160,83	138,59	— 22,24
	Wasser	161,29	74,13	— 87,16
Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend)	Alkohol	8,27	10,19	+ 1,92
	Holzgeist	8,42	11,19	+ 2,77
	Wasser	8,09	28,12	+ 20,03

Man sieht, dass die ursprüngliche specifische Rotation einer activen Substanz durch die verschiedenen Lösungsmittel in sehr ungleichem Grade verändert wird.

2. Aus dem Drehungsvermögen einer Anzahl von Lösungen lässt sich dasjenige des reinen activen Körpers berechnen. Der Grad der Sicherheit, womit dies geschehen kann, ist bei jeder Substanz ein anderer und hängt von folgenden Umständen ab: a) von der Grösse der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz durch die inactive Flüssigkeit erleidet. Je stärker dieselben sind, desto ungünstiger gestalten sich im Allgemeinen die Verhältnisse (wie z. B. bei Nicotin). — b) Von der Art, wie die Veränderungen bei wachsender Procentmenge an Lösungsmittel fortschreiten, d. h. ob sich dieselben durch eine gerade Linie, oder durch eine mehr oder minder stark gekrümmte Curve ausdrücken. — c) Von der Concentration der angewandten Lösungen. Je grösser diese ist, desto mehr wird die Sicherheit der Berechnung zunehmen. Die obigen Versuche zeigen, dass in den Fällen, wo die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar ist, die Constante A noch genau (d. h. bis auf wenige zehntel Grade) mit der wirklichen specifischen Rotation der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die concentrirteste Lösung ungefähr

50 Proc. activen Stoff enthält. Ist dagegen die Benutzung der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ nöthig, so können Abweichungen von mehr als einen Grad eintreten, sowie man Lösungen zu Grunde legt, welche weniger als etwa 80 Proc. an activer Substanz führen.

3. Bei der Berechnung der ursprünglichen specifischen Rotation einer Substanz erhält man immer den nämlichen Werth, gleichgültig, welche indifferente Flüssigkeit als Lösungsmittel gedient hatte. — Die für die untersuchten activen Körper gefundenen Zahlen (die Constanten A) sind nachstehend zusammengestellt:

			Abweichung
I. Terpentinöl (linksdrehend):			
Direct beobachtet	$[\alpha]_D =$	37,01°	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol . . .	„	36,97	— 0,04°
„ „ „ „ „ Benzol . . .	„	36,97	— 0,04
„ „ „ „ „ Essigsäure .	„	36,89	— 0,12
II. Terpentinöl (rechtsdrehend):			
Direct beobachtet	„	14,15	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol . . .	„	14,17	+ 0,02
III. Nicotin (linksdrehend):			
Direct beobachtet	„	161,55	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol . . .	„	160,83	— 0,72
„ „ „ „ „ Wasser . . .	„	161,29	— 0,26
IV. Weins. Aethyl (rechtsdrehend):			
Direct beobachtet	„	8,31	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol . . .	„	8,27	— 0,04
„ „ „ „ „ Holzgeist . .	„	8,42	+ 0,11
„ „ „ „ „ Wasser . . .	„	8,09	— 0,22

Die hier auftretenden Differenzen sind so klein, dass sie offenbar nur Folge der Versuchsfehler sein können.

4. Bei der Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener gelöster Körper lassen sich nur diejenigen Werthe benutzen, welche für die reinen Substanzen gelten, d. h. die Constanten A. Nimmt man die durch Einwirkung der inactiven Flüssigkeit veränderten specifischen Drehungen, so werden etwaige Relationen um so undeutlicher hervortreten, je verdünnter die Lösungen sind, aus welchen jene Zahlen abgeleitet wurden.

In gewissen Fällen kann übrigens die Constante A eine andere Bedeutung haben, als die, den ursprünglichen Drehwerth der Einzelmolecüle des Körpers anzugeben. Dies würde eintreten, wenn die active Substanz mit dem Lösungsmittel bestimmte Verbindungen eingeht, oder wenn die Molecüle derselben sich zu Aggregaten vereinigen, welche als solche Drehvermögen besitzen. Siehe §. 63 und 64.

53. Ermittelung der wirklichen specifischen Rotation fester activer Körper. — Der hierfür einzuschlagende Weg ist durch die vorhergehenden Erörterungen gegeben. Vor Allem handelt es sich um die Herstellung möglichst concentrirter Lösungen, und da die Natur der inactiven Flüssigkeiten gleichgültig ist, so wird man diejenigen zu wählen haben, welche dieser Bedingung am besten entsprechen. Mit Hülfe einer solchen sind zunächst mindestens drei Lösungen von verschiedener Concentration zu bereiten und auf ihr Drehungsvermögen zu untersuchen. Stellt man dann die Relation zwischen den für die specifische Drehung $[\alpha]$ gefundenen Werthen und dem Procentgehalt an Lösungsmittel q graphisch dar, so wird in dem Falle, wo die drei Punkte in einer geraden Linie liegen, also $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, die berechnete Constante A der Formel $[\alpha] = A + Bq$ die specifische Rotation der reinen Substanz angeben. Liegt der mittlere Punkt dagegen höher oder tiefer, als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen, um die Curve möglichst vollständig festzustellen, für welche dann eine derselben sich anschliessende Interpolationsformel ($[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ oder eine andere) zu berechnen ist. Auch schon auf graphischem Wege, indem man die erhaltene gerade oder gekrümmte Linie bis zur Abscisse $q = 0$ verlängert, wird sich mehr oder weniger annähernd der Werth für die specifische Drehung der reinen Substanz ergeben.

Dass solche durch solche Extrapolationen gefundenen Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um grössere Sicherheit zu erhalten, darf nicht unterlassen werden, die Untersuchung mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen; stimmen dann die für die Constante A erhaltenen Werthe nahe überein, so wird man das Mittel derselben als die gesuchte wirkliche specifische Drehung der Substanz ansehen dürfen, im anderen Falle ist auf das ganze Vorhaben zu verzichten.

In Folge der Löslichkeitsverhältnisse ist nun aber bei vielen activen Körpern die Berechnung ihrer ursprünglichen specifischen Rotation sehr erschwert. Nach den obigen Erfahrungen wird es nur in solchen Fällen möglich sein, zuverlässige Zahlen zu erhalten, wo sich Lösungen mit mindestens 50 Proc. activer Substanz herstellen lassen, und ferner die ermittelte Drehungscurve nicht zu sehr von der geraden Linie abweicht. Bei allen schwer löslichen Substanzen ist somit keine Hoffnung vorhanden, zur Kenntniss ihrer specifischen Drehung im reinen Zustande zu gelangen.

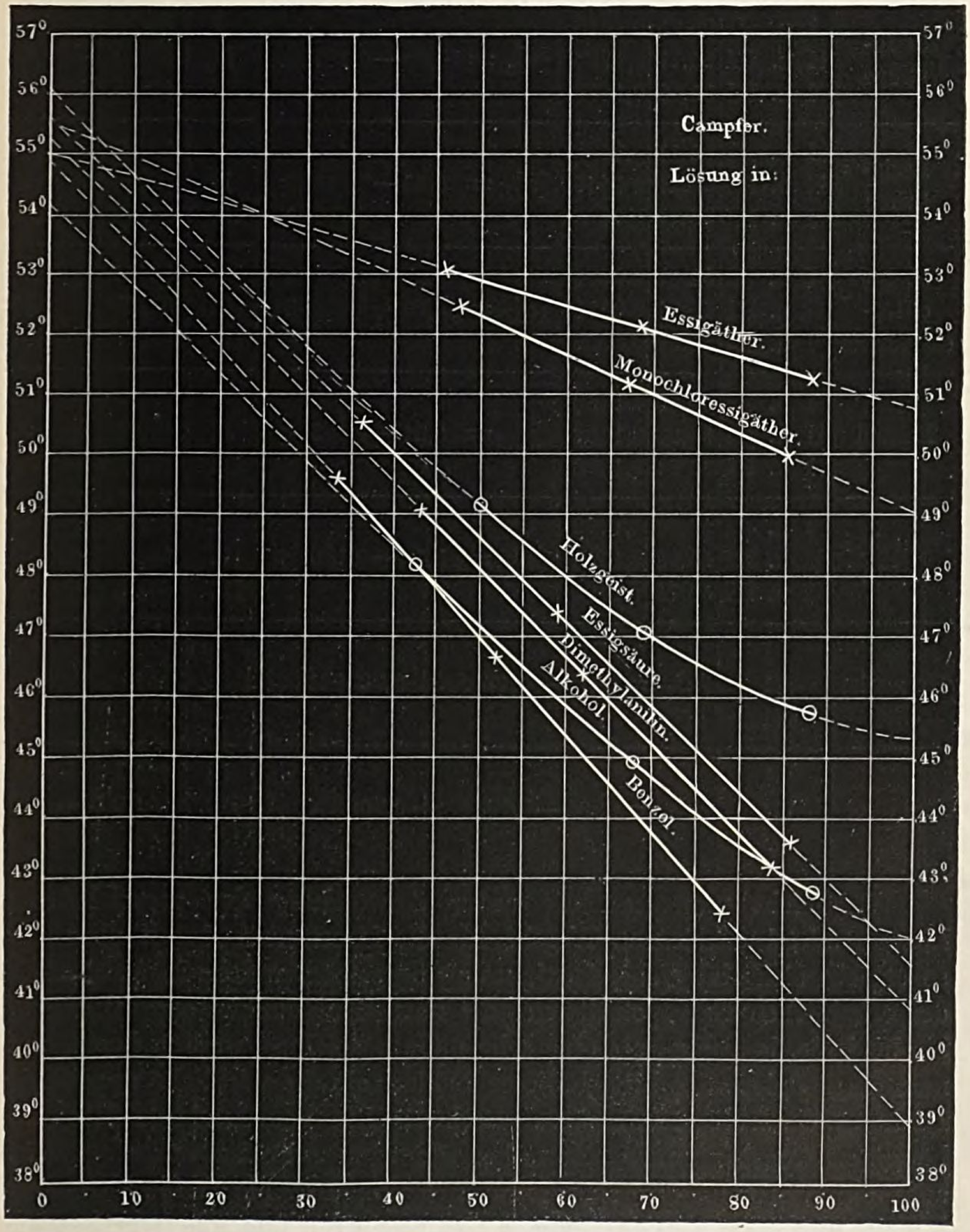
Als Beispiel der Ableitung des wirklichen specifischen Drehvermögens einer festen activen Substanz möge hier eine mit gewöhnlichem Campher angestellte Versuchsreihe folgen. Von demselben wurden eine Anzahl Lösungen in verschiedenen Flüssigkeiten hergestellt, und nachstehende Beobachtungszahlen erhalten:

Lösungsmittel	Lösung Nr.	Campher p	Lösungsmittel q	d_4^{20}	α_D^{20} für $l = 2{,}1979$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
Essigsäure	I	65,2519	34,7481	0,98983	72,117°	50,801°
	II	39,7183	60,2817	1,01128	41,652	47,181
	III	15,8819	84,1181	1,03389	15,887	44,021
Essigäther	I	53,7260	46,2740	0,93269	58,492	53,109
	II	34,5489	65,4511	0,91987	36,520	52,283
	III	14,9221	85,0779	0,90686	15,290	51,408
Monochlor-essigäther	I	54,2184	45,7816	1,04206	65,356	52,631
	II	31,3990	68,6010	1,08670	38,340	51,123
	III	14,2332	85,7668	1,12243	17,543	49,961
Benzol	I	63,1250	36,8750	0,93067	63,575	49,236
	II	49,6359	50,3641	0,91920	47,097	46,966
	III	24,3169	75,6831	0,89910	20,638	42,948
Dimethylanilin	I	57,1519	42,8481	0,95997	59,533	49,370
	II	36,0428	63,9572	0,95914	35,151	46,263
	III	15,1028	84,8972	0,95813	13,708	43,101
Holzgeist	I	49,3866	50,6134	0,88093	46,840	48,996
	II	30,3154	69,6846	0,85318	26,820	47,179
	III	11,2590	88,7410	0,82700	9,382	45,844
Alkohol	I	54,7281	45,2719	0,88021	50,634	47,823
	II	49,8142	50,1858	0,87194	44,806	46,934
	III	30,1620	69,8380	0,84031	25,013	44,901
	IV	15,0920	84,9080	0,81752	11,840	43,661
	V	9,6883	90,3117	0,80943	7,378	42,806

Bei sämmtlichen Lösungen nimmt die specifische Drehung mit steigendem Gehalt an inactivem Bestandtheil q ab, je nach der Natur der letzteren aber in sehr verschiedenem Grade. Die graphische Darstellung (Fig. 20) ergiebt, dass diese Verminderungen sich fast genau durch gerade Linien ausdrücken, wenn als Lösungsmittel Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol oder Dimethylanilin benutzt wird, es muss also bei diesen Substanzen die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar sein. Bei Holzgeist und Alkohol sind dagegen die Ab-

weichungen von der geraden Linie zu gross, und es wurde hier die Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ der Rechnung unterlegt. Die folgende Tabelle enthält 1. die aus den verschiedenen Lösungen berechneten Werthe für die Constanten A und B; 2. die daraus im Mittel abge-

Fig. 20.



leitete Interpolationsformel; 3. das mit Hülfe der letzteren berechnete specifische Drehungsvermögen der angewandten Lösungen und die Differenz desselben von den in der vorhergehenden Tabelle angeführten Beobachtungswerthen:

Lösungsmittel	1				3		
	$[\alpha] = A - Bq$			Mittel	Lösung	$[\alpha]_D$ berechn.	Differenz von den Beobacht.
	berechn. aus Lösung	A	B				
Essigsäure	I u. II	55,73	0,1418		I	50,72	— 0,39
	II u. III	55,17	0,1326	$[\alpha]_D = 55,49 - 0,13723\, q$	II	47,22	+ 0,04
	I u. III	55,58	0,1373		III	43,95	— 0,07
Essigäther	I u. II	55,11	0,04307		I	53,12	+ 0,01
	II u. III	55,21	0,04458	$[\alpha]_D = 55,15 - 0,04383\, q$	II	52,28	0,00
	I u. III	55,14	0,04384		III	51,41	0,00
Monochloressigäther	I u. II	55,65	0,06608		I	52,64	+ 0,01
	II u. III	55,77	0,06769	$[\alpha]_D = 55,70 - 0,06685\, q$	II	51,12	0,00
	I u. III	55,69	0,06677		III	49,97	+ 0,01
Benzol	I u. II	55,45	0,1683		I	49,19	— 0,05
	II u. III	54,96	0,1587	$[\alpha]_D = 55,21 - 0,1630\, q$	II	47,00	+ 0,03
	I u. III	55,21	0,1620		III	42,87	— 0,08
Dimethylanilin	I u. II	55,68	0,1472		I	49,40	+ 0,03
	II u. III	55,92	0,1510	$[\alpha]_D = 55,78 - 0,1491\, q$	II	46,25	— 0,01
	I u. III	55,76	0,1491		III	43,13	+ 0,03
Holzgeist	I						
	II			$[\alpha]_D = 56,15 - 0,1749\, q + 0,0006617\, q^2$			
	III						
Alkohol	I				II	47,21	+ 0,28
	III			$[\alpha]_D = 54,38 - 0,1614\, q + 0,0003690\, q^2$	IV	43,33	— 0,33
	V			[1]			

Vergleicht man nun die unter Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Werthe für die Constanten A mit einander, so ergiebt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen, die nach der Abscisse $q = 0$ hin 35 bis 50 Proc. betragen, als eine sehr nahe bezeichnet werden kann, und man darf daher das Mittel dieser Zahlen als die wirkliche specifische Drehung des reinen Camphers ansehen. Die vom Lösungsmittel abhängigen Constanten B schwanken dagegen sehr bedeutend. Wird aus den Formeln die specifische Rotation für die beiden Grenzen $q = 0$ und $q = 100$ entnommen, so resultiren folgende Werthe, aus denen hervorgeht, bis zu welchem Grade die verschiedenen inactiven Flüssigkeiten das Drehungsvermögen des Camphers verändern können:

[1] Die Formel $[\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}$ giebt $[\alpha]_D = 54,83 - \frac{42,879\, q}{231,82 + q}$.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ für $q = 0$ $= A_D$ reine Substanz	$[\alpha]_D$ für $q = 100$ Unendliche Verdünnung	Ganze Veränderung
Essigsäure	55,5°	41,8°	13,7°
Essigäther	55,2	50,8	4,4
Monochloressigäther .	55,7	49,0	6,7
Benzol	55,2	38,9	16,3
Dimethylanilin . . .	55,8	40,9	14,9
Holzgeist	56,2	45,3	10,9
Alkohol	54,4	41,9	12,5

Aus den für die reine Substanz erhaltenen Zahlen ergiebt sich schliesslich im Mittel die ursprüngliche specifische Drehung des Camphers bei der Temperatur 20° zu

$$[\alpha]_D = 55{,}4^0$$

mit einer mittleren Abweichung von ± 0,4°.

54. Geringe Aenderungen der specifischen Drehung bei wechselnder Concentration. — Solche zeigen sich, wie später in dem Capitel über die Erklärung der Veränderlichkeit des Drehvermögens näher erörtert werden soll, in den Fällen, wo eine Einwirkung des Lösungsmittels auf die active Substanz möglichst ausgeschlossen ist, und somit weder moleculare Association oder Dissociation, noch Hydrolyse u. s. w. stattfinden kann. Ein Körper dieser Art ist der Rohrzucker, bei welchem genaue, von Tollens[1]) sowie Schmitz[2]) ausgeführte Versuche nachgewiesen haben, dass die specifische Drehung mit abnehmender Concentration der Lösungen entschieden eine, wenn auch nur kleine, doch regelmässige Zunahme erleidet. Die Beobachtungen von Schmitz, welche nach den in Theil IV beschriebenen Methoden unter Benutzung des Wild'schen, sowie eines Halbschatten-Polarimeters vorgenommen wurden, mögen nachstehend als ein Beispiel sorgfältiger Versuche angeführt werden:

Nr.	g Zucker in 100 g Lösung p	g Zucker in 100 ccm Lösung $c = pd$	Specif. Gewicht d_4^{20}	α_D^{20} für $l = 2$ dm	$[\alpha]_D^{20}$ Beobacht.	$[\alpha]_D^{20}$ Rechn.	Differenz $B - R$
I	64,978	85,543	1,31650	112,268°	65,620°	65,619°	+ 0,001°
II	54,964	69,108	1,25732	91,066	65,888	65,911	— 0,023
III	39,978	47,039	1,17664	62,348	66,272	66,242	+ 0,030
IV	25,002	27,594	1,10367	36,670	66,441	66,448	— 0,007
V	16,993	18,144	1,06777	24,128	66,448	66,506	— 0,018
VI	10,000	10,382	1,03820	13,824	66,574	66,528	+ 0,046
VII	4,998	5,087	1,01787	6,776	66,609	66,526	— 0,083

[1]) Tollens, B. 10, 1403 (1877). — [2]) Schmitz, B. 10, 1414.

Zur Berechnung der Constanten der Formel $[\alpha] = A + Bp + Cp^2$ wurden erstens die Lösungen I, III, V, sodann II, IV, VI gewählt, und die Mittel genommen. Es ergaben sich in Bezug auf den Procentgehalt an Zucker p, oder denjenigen an Wasser $100 - p = q$ folgende Gleichungen:

$$[\alpha]_D^{20} = 66{,}510 + 0{,}004504\,p - 0{,}0002805\,p^2$$

$$[\alpha]_D^{20} = 64{,}156 + 0{,}051596\,q - 0{,}0002805\,q^2$$

welche, wie aus der Tabelle ersichtlich, mit den Beobachtungen nahe übereinstimmen.

Die Versuche von Tollens [1]), welche sich auf 17 Lösungen mit $p = 3{,}8$ bis $69{,}2$ erstrecken, führten zu den Formeln:

$$[\alpha]_D^{20} = 66{,}386 + 0{,}015035\,p - 0{,}0003986\,p^2$$

$$[\alpha]_D^{20} = 63{,}904 + 0{,}064686\,q - 0{,}0003986\,q^2$$

Durch eine andere Berechnungsweise der Beobachtungen von Tollens erhielt Th. Thomsen [2]) die Gleichung:

$$[\alpha]_D^{20} = 64{,}190 + 0{,}055212\,q - 0{,}0003134\,q^2$$

deren Constante $A = 64{,}190$ mit der von Schmitz gefundenen 64,156 fast völlig zusammenfällt. Man kann diese Zahl mit ziemlicher Sicherheit als die specifische Drehung des Rohrzuckers im wasserfreien amorphen Zustande ansehen, da die Concentration der Lösungen bis zu einem hohen Betrage ging. Versuche, welche Biot [3]), und später Tollens [4]) über die Drehung des Zuckers im geschmolzenen Zustande angestellt hatten, lieferten wegen eintretender chemischer Veränderungen der Substanz unsichere Resultate, so dass dadurch der obige Werth nicht controlirt werden kann.

55. Specifische Drehung in sehr verdünnten Lösungen. — Wenn das Drehvermögen eines activen Körpers durch irgend welchen Einfluss des Lösungsmittels sich ändert, so wäre es denkbar, dass diese Wirkung von einer gewissen Verminderung der Concentration an ihr Ende erreicht, und somit bei noch weiterer Verdünnung die specifische Drehung constant bleibt. Einen solchen Effect könnte z. B. die elektrolytische Dissociation hervorbringen.

Untersuchungen dieser Art bieten meist erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, weil bei der Kleinheit der auftretenden Drehungswinkel die Beobachtungsfehler einen bedeutenden Einfluss gewinnen. Bis jetzt sind nur wenige Substanzen, und zwar Halb- oder Nichtelektrolyte in sehr verdünnten Lösungen auf ihr Drehvermögen geprüft worden.

1) Tollens, B. **10**, 1410 und B. **17**, 1757. — 2) Th. Thomsen, B. **14**, 1651. — 3) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 131 (1835). — 4) Tollens, B. **10**, 1413 (1877).

Weinsäure. Die specifische Rotation wässeriger Lösungen steigt mit der Verdünnung, und kann nach Arndtsen [1]) innerhalb der Wassermengen $q = 50$ bis 95 Proc. durch die Formel:

$$[\alpha]_D^{24} = 1{,}950 + 0{,}13030\,q$$

dargestellt werden. Dass diese Vermehrung auch noch weiter fortschreitet, wenn q von 95,28 auf 99,65 wachsen gelassen wird, hat eine von Přibram [2]) angestellte Versuchsreihe gezeigt. Indessen entspricht dieselbe, worauf Bremer [3]) hinwies, nicht mehr einer linearen Formel, sondern es scheinen die Werthe von $[\alpha]$ mit der Wassermenge in stärkerem Grade zuzunehmen, als bei den concentrirten Lösungen.

Rohrzucker. Ueber die Drehung desselben in sehr verdünnten Lösungen sind mehrfache Untersuchungen angestellt worden. Die von Tollens (§. 54) aus Concentrationen zwischen $p = 69$ bis 4 abgeleitete Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 66{,}386 + 0{,}015035\,p - 0{,}0003986\,p^2$$

giebt, wenn der Zuckergehalt sich von 69 Proc. an vermindert, anfangs Zunahme der specifischen Drehung, sodann bei $p = 18{,}86$ ein Maximum (66,528°), und hierauf Abnahme, so dass z. B. bei $p = 1{,}1$ $[\alpha] = 66{,}402^0$ ist. Directe Versuche [4]) mit verdünnten Lösungen vom Gehalte $p = 10$ bis 1 Proc. Zucker ergaben zwischen $[\alpha] = 66{,}499$ und $66{,}276^0$ schwankende Werthe, deren Abweichungen von den durch die obige Formel berechneten Zahlen innerhalb der Versuchsfehler liegen, aber im Allgemeinen eine kleine Verminderung erkennen lassen. — Přibram [5]) fand beim Sinken von $p = 3{,}659$ auf 0,222 in fünf Abstufungen eine stetige Abnahme der specifischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$ von 66,531 auf 66,213°. — Nasini und Villavecchia [6]) beobachteten dagegen bei fünf zwischen $p = 1{,}253$ und 0,824 liegenden Concentrationen eine fortlaufende Steigerung von $[\alpha]_D^{10}$ von 67,37 auf 68,24°. — Die Resultate sind somit widersprechend; für den praktischen Gebrauch kann man indessen die Tollens'sche Formel als für alle Concentrationen in hinreichendem Grade geltend ansehen.

Dextrose. Die aus concentrirten wässerigen Lösungen abgeleiteten Formeln:

Wasserfreie Dextrose . . $[\alpha]_D^{20} = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}0005168\,p^2$

Dextrosehydrat $[\alpha]_D^{20} = 47{,}73 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2$

schliessen sich nach Tollens [7]) den Beobachtungen bis zu einer Verminderung des Procentgehaltes auf $p = 1$ an.

[1]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] **54**, 403. Pogg. Ann. **105**, 312. — [2]) Přibram, B. **20**, 1846. — [3]) Bremer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **6**, 258. — [4]) Tollens, B. **17**, 1751. — [5]) Přibram, B. **20**, 1848. — [6]) Nasini und Villavecchia, Wied. Beibl. **16**, 366. — [7]) Tollens, B. **17**, 2238.

Es hat sich daher bei keiner der obigen Substanzen mit Bestimmtheit erkennen lassen, dass der Charakter der die Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Concentration ausdrückenden Curve bei grossen Verdünnungen eine Aenderung erfährt. Ein Fall dagegen, wo das Verhalten wesentlich anders ist, findet sich in dem nachfolgenden §. 56 beschrieben (siehe Nicotin).

56. Auftreten eines Minimalwerthes der specifischen Drehung. — Diese eigenthümliche Erscheinung hat sich in folgenden Fällen erkennen lassen:

Nicotin, in Wasser gelöst. Wie schon §. 52 gezeigt, nimmt die specifische Rotation mit steigender Verdünnung in sehr bedeutendem Grade ab, und zwar wurde dies früher bis zu dem Wassergehalt $q = 91$ Proc. verfolgt, wo die ursprüngliche Drehung des Nicotins $[\alpha]_D^{20} = -161{,}55^0$ bereits auf $-75{,}53^0$ gesunken ist. Přibram[1]) hat zuerst bemerkt, dass, wenn q von 96 auf 99 Proc. vermehrt wird, wieder ein Steigen des Drehvermögens von $[\alpha]_D^{20} = -77{,}03$ bis $79{,}32^0$ eintritt. Dieses Verhalten ist von Hein[2]) eingehender und mit Bestimmung des Minimalpunktes der Rotation untersucht worden; derselbe wandte ein Nicotin von $[\alpha]_D^{20} = -164{,}00^0$ an, und prüfte acht verdünnte Lösungen bei den Temperaturen 5, 15 und 20⁰. Daran schloss sich zugleich eine Reihe von kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen des Nicotins ($C_{10}H_{14}N_2 = 162$) in den gleichen oder nahezu gleichen Concentrationen. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

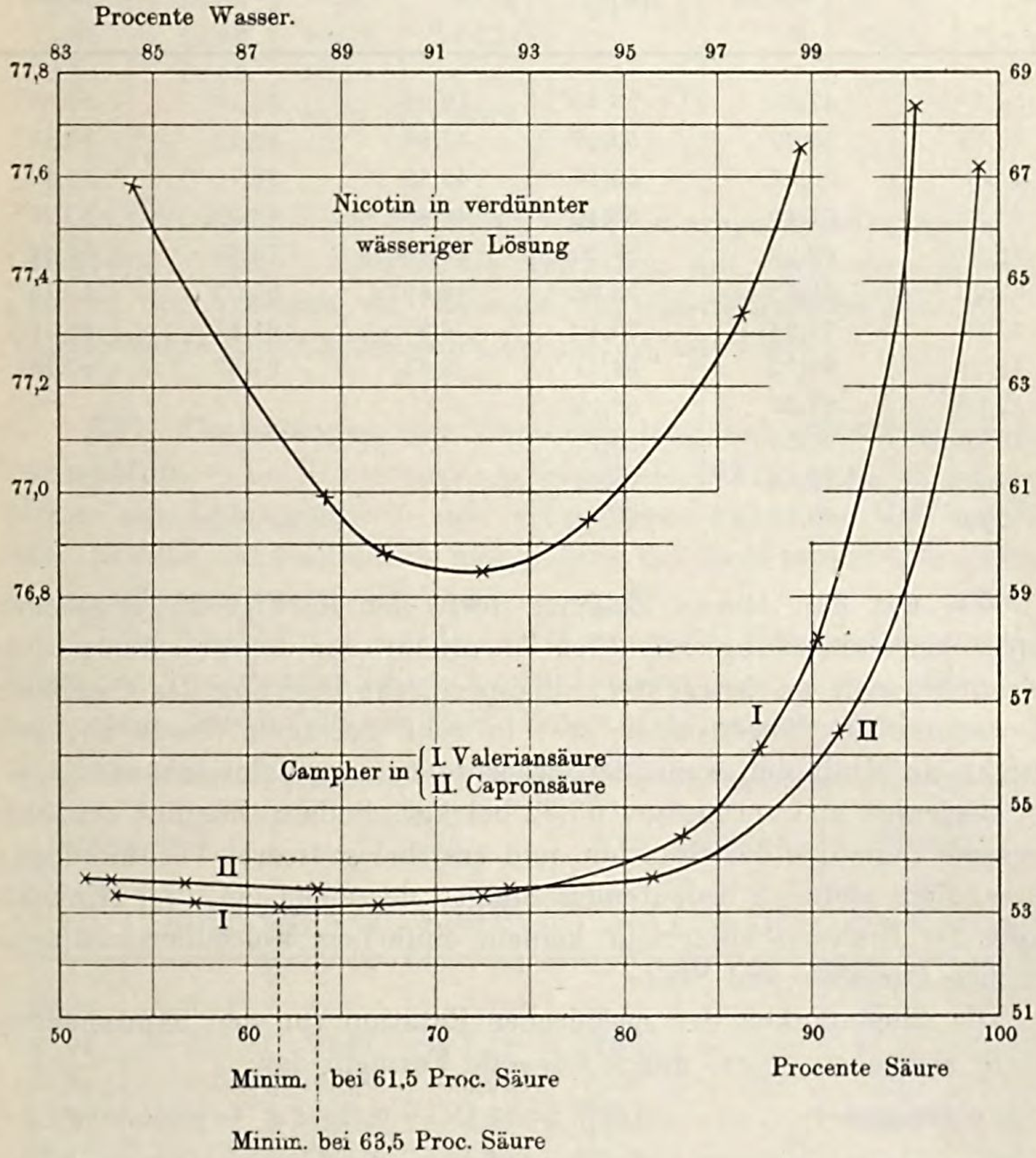
In 100 Gew.-Thln.					Moleculargewichtsbestimmung		
Nicotin p	Wasser q	$[\alpha]_D^5$	$[\alpha]_D^{15}$	$[\alpha]_D^{20}$	Nicotin in 100 Thln. Lösung	gefund. Mol.-Gew.	Abweichung von 162
15,592	84,408	— 73,39⁰	— 76,18⁰	— 77,59⁰	13,736	275	113
11,206	88,794	73,05	75,96	77,01	11,512	261	99
10,258	89,742	72,78*	75,59*	76,89	8,307	235	73
8,307	91,693	73,07	75,76	76,84*	5,700	209	47
5,700	94,300	73,81	76,00	76,96	3,016	180	18
3,016	96,984	74,46	76,27	77,25	2,042	168	6
2,042	97,958	74,74	76,35	77,32	1,225	165	3
1,061	98,939	74,79	76,83	77,66	0,346	163	1

Es tritt somit bei den Temperaturen 5 und 15⁰ ein Minimum der Drehung (bez. *) auf, wenn der Nicotingehalt etwa 10 Proc. beträgt,

[1]) Přibram, B. 20, 1848. — [2]) Hein: Ueber das specifische Drehungsvermögen und das Moleculargewicht des Nicotins in Lösungen. Inaug.-Diss. Berlin 1896. (In meinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung.)

und bei der Temperatur 20° entspricht letzterer ungefähr 8 Proc. Aus den Moleculargewichtsbestimmungen ergiebt sich, dass das Nicotin in sehr verdünnten Lösungen als normales Molecül vorhanden ist, während in den concentrirteren Hydrate und vielleicht Molecülaggregate vorkommen. Diesen beiden muss ein viel niedrigeres Drehvermögen zugeschrieben werden, als dem reinen Nicotin; wenn sie aber, wofür

Fig. 21.



die Abnahme des Moleculargewichtes spricht, mit fortschreitender Verdünnung zerfallen, wird immer mehr freies Nicotin auftreten, wodurch die anfängliche Abnahme der specifischen Rotation sich allmälig aufhebt, und schliesslich ein Wiederansteigen der Drehung erfolgen kann. Auf diese Weise erklärt sich vielleicht in dem vorliegenden Falle die Erscheinung des Minimums.

In der vorstehenden Fig. 21 ist die bei der Temperatur 20° auftretende Drehungsänderung graphisch dargestellt.

Campher, gelöst in Isovaleriansäure oder Capronsäure. — Von H. Vogel [1]) sind folgende Lösungen untersucht worden, wobei das Auftreten eines Minimalpunktes (*) der Drehung bei grossen Concentrationen sich zeigte:

Isovaleriansäure			Capronsäure		
Campher p	Val.-Säure q	$[\alpha]_D^{20}$	Campher p	Capr.-Säure q	$[\alpha]_D^{20}$
52,37	47,63	+ 53,43°	49,84	50,16	+ 53,67°
46,71	53,29	53,29	47,88	52,12	53,63
43,03	56,97	53,16	43,30	56,70	53,46
38,55	61,45	53,10*	36,48	63,52	53,22*
36,71	63,29	53,20	26,19	73,81	53,42
32,22	66,78	53,28	18,49	81,51	53,70
27,06	72,94	53,40	8,53	91,47	56,51
18,28	81,72	54,51	2,31	97,69	67,19
12,63	87,37	56,02			
9,46	90,54	58,17			
4,36	95,64	68,41			
3,05	96,95	76,44			

Wie aus den obigen Zahlen, sowie der in Fig. 21 gegebenen graphischen Darstellung ersichtlich ist, nimmt, von den grösstmöglichen Concentrationen an betrachtet, die specifische Drehung des Camphers bei wachsenden Säuremengen erst in sehr geringem Grade ab, und erreicht ein Minimum, wenn der Procentgehalt an Valeriansäure 61,45, oder derjenige an Capronsäure 63,52 beträgt. Sodann beginnt zunächst langsame Zunahme der Rotation, und erst bei grösseren Verdünnungen tritt endlich plötzlich bedeutendes Steigen derselben ein. Der Minimalpunkt der Drehung entspricht keinem einfachen Molecularverhältniss zwischen Campher und Säure.

Die Abhängigkeit der specifischen Rotation von den Säuremengen q stellt sich nach Vogel durch folgende Formeln dar:

Isovaleriansäure $[\alpha]_D^{20} = 57{,}15 - 0{,}12572\,q + 0{,}001000\,q^2$

Capronsäure $[\alpha]_D^{20} = 58{,}90 - 0{,}16846\,q + 0{,}001279\,q^2$

Die Lösungen des Camphers in den anderen Fettsäuren zeigen das Auftreten eines Minimums, sowie das starke Ansteigen der specifischen Drehung bei grösseren Verdünnungen nicht, sondern es fällt die letztere mit zunehmender Säuremenge stetig, wie es auch bei den schon in §. 53 erwähnten Lösungsmitteln der Fall war. Vogel giebt nachstehende Beobachtungen:

[1]) H. Vogel: Ueber das optische Drehungsvermögen des Camphers. Inaug.-Diss. Berlin 1892. (In meinem Laborat. ausgeführte Untersuchung.)

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		*N*-Buttersäure	
q	$[\alpha]_D^{20}$	q	$[\alpha]_D^{20}$	q	$[\alpha]_D^{20}$	q	$[\alpha]_D^{20}$
35,89	+ 39,93°	47,25	+ 49,37°	60,92	+ 50,53°	49,10	+ 52,49°
49,11	35,08	61,16	47,20	69,40	49,70	63,07	51,35
57,68	32,38	65,65	46,60	76,93	48,98	68,39	50,94
65,62	29,85	70,40	45,93	86,30	48,34	76,76	50,07
75,95	26,91	80,78	44,24			88,34	49,67
79,56	26,03	83,58	43,87			93,44	49,56
		91,50	43,36				

Die Wirkung dieser Fettsäuren auf die ursprüngliche Drehung des Camphers (+ 55,4°) nimmt, wie ersichtlich, mit steigendem Moleculargewicht der letzteren ab. Worauf das eigenthümliche Verhalten der Valeriansäure und Capronsäure beruht, ist unerklärt.

57. Umkehrung der Drehrichtung bei wechselnder Concentration. — Bei Körpern, deren specifische Drehung mit zunehmender Menge des Lösungsmittels sich vermindert, kann der Fall eintreten, dass dieselbe auf Null sinkt, und sodann bei noch weiterer Verdünnung in die entgegengesetzte Richtung übergeht.

Diese Erscheinung wurde zuerst von Schneider [1]) bei wässerigen Lösungen der gewöhnlichen Aepfelsäure und einigen ihrer Salze beobachtet, indem folgende Verhältnisse sich herausstellten:

Aepfelsäure		Natrium-hydromalat		Natriummalat		Baryummalat	
q	$[\alpha]_D^{20}$	q	$[\alpha]_D^{20}$	q	$[\alpha]_D^{20}$	q	$[\alpha]_D^{20}$
29,88	+ 3,34°	39,45	+ 0,15°	34,47	+ 4,72°	90,62	+ 1,81°
40,01	+ 2,31	50,46	— 1,71	44,74	+ 2,15	91,50	+ 1,61
50,13	+ 1,38	60,28	— 3,27	51,21	+ 0,50	95,01	+ 0,54
53,53	+ 1,00	69,98	— 4,26	53,16	— 0,16	98,04	— 0,11
62,47	+ 0,17	79,81	— 5,57	57,78	— 1,26		
63,34	+ 0,09	80,05	— 5,64	66,09	— 3,43		
64,74	— 0,04			70,01	— 4,34		
70,31	— 0,34			74,73	— 5,28		
70,94	— 0,63			85,34	— 6,98		
83,35	— 1,58			94,73	— 8,39		
85,65	— 1,73						
91,68	— 2,30						

[1]) G. H. Schneider, L. A. **207**, 257.

Die Abhängigkeit der specifischen Drehung von dem Procentgehalt an Wasser q lässt sich durch die Formeln:

Aepfelsäure $[\alpha]_D^{20} = 5{,}89 - 0{,}0896\,q$

Natriumhydromalat . . . $[\alpha]_D^{20} = 9{,}37 - 0{,}2791\,q + 0{,}001\,152\,q^2$

Natriummalat $[\alpha]_D^{20} = 15{,}20 - 0{,}3322\,q + 0{,}000\,814\,q^2$

darstellen, aus welchen sich, wenn man $A + Bq + Cq^2 = 0$ setzt, folgende Werthe für q berechnen, bei welchen die Lösung inactiv sein muss:

	Aepfelsäure	Natriumhydromalat	Natriummalat
$q =$	65,76	40,25	52,57.

Bei den übrigen Alkalimalaten tritt der Wechsel der Drehrichtung nicht auf, dieselben zeigen sämmtlich von der grösstmöglichen Concentration an bis zu starken Verdünnungen wachsende Linksdrehung.

Die Ursachen, auf welchen möglicherweise der Verlauf der Rotationsänderung beruht, finden sich in Capitel D., §. 63, erörtert.

Die gleichen Erscheinungen wurden bei *l*-Natriumlactat, gelöst in Alkohol [Purdie u. Walker [1]], ferner bei wässerigen Lösungen der Baryumsalze der *d*-Methoxylbernsteinsäure [Purdie und Marshall [2]] und *d*-Aethoxylbernsteinsäure [Purdie und Walker [3]] beobachtet. Dies ist aus folgender Tabelle ersichtlich, in welcher c die in 100 ccm Lösung enthaltene Anzahl Gramme activer Substanz bedeutet. Am Schlusse sind die dem Inactivitätspunkte entsprechenden Concentrationen angegeben:

l-Natriumlactat (in Alkohol)		*d*-Methoxylbernsteins. Baryum (in Wasser)		*d*-Aethoxylbernsteins. Baryum (in Wasser)	
c	$[\alpha]_D^{10}$	c	$[\alpha]_D^{18}$	c	$[\alpha]_D^{19}$
23,21	$-$ 2,28°	26,13	$-$ 14,27°	21,48	$-$ 4,37
19,79	$-$ 2,22	12,42	$-$ 7,36	10,77	+ 2,46
11,20	$-$ 0,80	5,75	$-$ 2,21	4,56	+ 6,37
9,29	$-$ 0,48	1,15	+ 3,16		
7,47	+ 1,34				
5,60	+ 2,50				
2,24	+ 8,93				
1,12	+ 10,36				
0,56	+ 20,53				
8,81	0	3,85	0	14,63	0

[1]) Purdie u. Walker, J. chem. Soc. **67**, 631. Im Original sind die Werthe für $\frac{M}{100}[\alpha]$ angegeben. — [2]) Purdie u. Marshall, ebend. **63**, 227. — [3]) Purdie u. Walker, ebend. **63**, 235.

Zeichenwechsel tritt ferner bei folgenden von Freundler[1]) untersuchten Körpern auf, wenn dieselben aus dem reinen Zustande ($c = 100$) in Lösung übergeführt werden:

d-Diacetylweins. Aethyl in Chloroform		*d*-Dicaproylweinsaures Propyl in Bromoform		*d*-Dicaproylweinsaures Propyl in Benzol	
c	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
100	+ 5,0°	100	+ 2,2°	100	+ 2,2°
50	— 5,3	23,16	— 5,2	19,59	— 2,0
40	— 5,9	5,88	— 7,1	10,83	— 3,6
30	— 6,5	2,39	— 8,0	5,45	— 4,3
20	— 7,1			1,54	— 5,4
10	— 7,5				
5	— 8,8				
2,5	— 10,0				

58. Zunahme oder Abnahme der specifischen Rotation bei steigender Verdünnung der Lösung. — Wie aus den bis dahin angeführten Fällen sich ergab, tritt bei den einen Substanzen Vermehrung, bei anderen Verminderung des Drehvermögens ein, wenn die Menge des Lösungsmittels wächst. Um ein Bild der auftretenden Verhältnisse zu gewinnen, sind in der nachstehenden Tabelle eine Anzahl von Beobachtungen zusammengestellt, wobei die Zu- oder Abnahme der Drehrichtung durch Pfeile dargestellt wurde[2]). Die angewandten Lösungsmittel sind in Klammern angegeben:

A. Zunahme der Drehung.	—	0°	+
1. Active Säuren und deren Salze.			
d-Weinsäure (Wasser)			⟶
d-Natriumtartrat, neutrales (Wasser)			⟶
d-Thallium-Kalium(Na, Li, NH_4)tartrat (Wasser)			⟶
d-Aethylendiamintartrat (Wasser)			⟶
d-Aethyltartrat (Wasser, Methyl-Aethylalkohol)			⟶
d-Diacetylweinsäureanhydrid (Aceton, Benzol)			⟶
d-Dibenzoylweinsäureanhydrid (Aceton, Alkohol)			⟶
d-Dibenzoylweinsäure (Alkohol)	⟵		
d-Dibenzoylweinsäure-Dimethyl- und -Diäthylester (Alkohol) .	⟵		
d-Dicaproylweinsaures Propyl (Schwefelkohlenstoff)			⟶
d-Milchsaures K, Na, Cd (wässeriger Alkohol)	⟵		
l- „ K, Na, Li, Ca, Zn (wässeriger Alkohol) . .			⟶

[1]) Freundler, Ann. chim. phys. [7] 4, 252. — [2]) Die zu Grunde gelegten Beobachtungen finden sich im Theil VI: Rotationsconstanten.

	— 0°	+
Glucuronsäure und K-Salz (Wasser)		⟶
Podocarpinsaures Natrium (Wasser)		⟶
Cholalsaures Na und K (Wasser)		⟶
2. Active Basen und deren Salze.		
Conchinin (Alkohol)		⟶
„ chlorhydrat, -sulfat (Wasser, Alkohol)		⟶
Cinchonin (Alkohol + Chloroform)		⟶
„ chlorhydrat, -sulfat (Wasser, Alkohol)		⟶
Apocinchoninchlorhydrat (Wasser)		⟶
Chinamin (Alkohol, Aether, Chloroform)		⟶
Conchinamin (Alkohol, Benzol)		⟶
Chinicinoxalat (Alkohol + Chloroform)		⟶
Laudanosin (Alkohol)		⟶
l-Cocaïnchlorhydrat (Alkohol)		⟶
Cupreïnchlorhydrat, -bromhydrat, -sulfat (Wasser)	⟵	
Chininanhydrid und -hydrat (Alkohol)	⟵	
„ chlorhydrat, -sulfate (Wasser, Alkohol)	⟵	
Cinchonidin (Alkohol)	⟵	
„ chlorhydrat, -sulfate (Wasser)	⟵	
Hydrocinchonidinchlorhydrat (Wasser)	⟵	
Morphinchlorhydrat, -sulfat (Wasser)	⟵	
Pseudomorphinchlorhydrat (Wasser)	⟵	
Thebaïnchlorhydrat (Wasser)	⟵	
Strychnin (Chloroform)	⟵	
Brucin (Chloroform)	⟵	
l-Cocaïn (Chloroform)	⟵	
3. Zuckergruppe.		
Rohrzucker (Wasser)		⟶
Maltose (Wasser) .		⟶
Salicin (Wasser) .	⟵	
4. Aromatische Substanzen.		
d-Pinen (Alkohol)		⟶
l- „ (Alkohol, Essigsäure, Benzol)	⟵	
l-Menthol (Alkohol, Essigsäure, Benzol)	⟵	
α-Nitrocampher (Benzol)	⟵	
B. Abnahme der Drehung.		
1. Active Säuren und deren Salze.		
d-Kaliumtartrat, neutrales (Wasser)		⟵
d-Natriumhydrotartrat (Wasser)		⟵
d-Natriumbortartrat (Wasser)		⟵
d-Diacetylweinsäure (Wasser, Alkohol)	⟶	
d-Diacetylweinsaures Di-i-Butyl (Alkohol)	⟶	
d-Mandelsäure (Wasser)		⟵
l- „ „	⟶	

	−	0°	+
d-Camphersäure (Alkohol, Aceton, Essigsäure)			←
d- „ Salze (Wasser)			←
Chinasaures Ba, Sr, Ca, Mg, Zn (Wasser)	→		
Shikimisäure (Wasser)	→		
Santoninsaures Natrium (Wasser)	→		
Cholalsäure (Alkohol)			←
2. Active Basen und deren Salze.			
d-Coniin (Alkohol, Benzol)			←
d- „ chlorhydrat, -bromhydrat, -acetat (Alkohol)			←
Nicotin (Wasser, Alkohole, Anilin, Toluidin)	→		
„ chlorhydrat, -sulfat, -acetat (Wasser)			←
Benzoylcinchonin (Alkohol)	→		
β-Isocinchonin (Alkohol)	→		
„ chlorhydrat (Wasser)	→		
Hyoscyamin (Alkohol)	→		
3. Zuckergruppe.			
Dextrose (Wasser) .			←
Xylose (Wasser) .			←
Rhamnose (Wasser) .			←
Lävulose (Wasser) .	→		
Phloridzin (Alkohol) .	→		
4. Aromatische Substanzen.			
d-Campher (Alkohole, Fettsäuren, Aethylacetat, Benzol, Dimethylanilin) .			←
Cholesterin (Chloroform)	→		

Im Allgemeinen lässt sich aus der Tabelle Folgendes ersehen:

1. Bei den activen Säuren und ihren Salzen tritt sowohl Vermehrung wie Verminderung auf; selbst so nahe liegende Körper, wie Kaliumtartrat und Natriumtartrat, zeigen entgegengesetztes Verhalten.

2. Bei den Alkaloiden und den Salzen derselben ist Zunahme der Rotation die vorherrschende Erscheinung.

3. Von den Körpern der Zuckergruppe scheinen die Monosaccharide Abnahme, die Disaccharide Zunahme aufzuweisen.

Weiter ist zu bemerken, dass verschiedene Lösungsmittel bei manchen der obigen Körper in dem gleichen Sinne wirken.

Die Erklärung der obigen Erscheinungen, soweit eine solche bis jetzt möglich ist, findet sich im Capitel D. (Ursachen der Veränderlichkeit der specifischen Drehung) angegeben.

B. Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Natur des Lösungsmittels.

59. Löst man die gleiche Gewichtsmenge eines activen Körpers in verschiedenen inactiven Flüssigkeiten, so kann je nach der Art, in welcher der erstere dabei verändert wird, die specifische Drehung sehr abweichende Werthe annehmen. Mehrfache Belege hierfür finden sich bereits in früheren Capiteln; hier mögen noch einige Beobachtungen folgen, bei welchen die Verschiedenheit in auffallender Weise zu Tage tritt.

Freundler[1]) fand für einige substituirte Weinsäureester in Lösungen von der Concentration $c = 5$ bis 6 nachstehende Zahlen:

	Diacetyl-weinsaures N-Propyl $[\alpha]_D$	Dibutyryl-weinsaures N-Propyl $[\alpha]_D$	Dicaproyl-weinsaures N-Propyl $[\alpha]_D$
Reiner Ester	+ 13,3°	+ 5,2°	+ 2,2°
Lösung in:			
Schwefelkohlenstoff	+ 36,7	+ 28,8	+ 27,5
Methylalkohol	+ 12,1	+ 9,3	+ 5,4
Aceton	+ 10,4	+ 7,2	+ 5,3
Aethylalkohol	+ 9,6	+ 6,3	+ 3,6
Aethylenbromid	+ 8,6	+ 5,5	+ 2,4
Butyron	+ 8,5	+ 3,8	+ 1,3
Aethylidenchlorid	+ 6,4	+ 2,7	—
Monochloräthylidenchlorid	+ 6,4	+ 2,3	+ 0,6
Ligroin	+ 6,2	+ 2,6	— 0,2
Methylenchlorid	+ 5,7	+ 2,8	—
Aethylenchlorid	+ 5,3	+ 3,1	+ 0,3
Methyljodid	+ 4,7	+ 1,7	—
Tetrachlorkohlenstoff	+ 3,8	+ 0,6	— 1,9
Toluol	+ 3,4	+ 0,6	— 2,1
Methylenbromid	+ 1,7	+ 2,4	—
Benzol	+ 1,2	— 1,4	— 4,3
Chloroform	+ 1,2	— 0,1	— 4,0
Bromoform	— 2,6	— 3,8	— 7,1

Man sieht, dass die specifische Drehung der ursprünglichen Körper durch die inactiven Flüssigkeiten theils erhöht, theils erniedrigt werden kann, und dass ferner die Reihenfolge der Lösungsmittel bezüglich ihrer Wirkungsweise bei allen drei Substanzen fast die nämliche ist.

[1]) Freundler, C. r. **117**, 556. Ann. chim. phys. [7] **4**, 244.

Selbst Substanzen von geringer Veränderlichkeit des Drehvermögens, wie der Rohrzucker, können, wenn sie in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst werden, merkbare Abweichungen geben. Tollens [1]) untersuchte Lösungen, welche stets nahezu folgende Zusammensetzung besassen:

10 Thle. Zucker + 90 Thle. Wasser		$[\alpha]_D$	= + 66,67°
10 „ „ + 23 „ „ + 67 Thle.	Aethylalkohol	„	= + 66,83
	Aceton . . .	„	= + 67,40
	Methylalkohol	„	= + 68,63

Ferner kann sogar entgegengesetzte Rotationsrichtung bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel auftreten. Beispiele hierfür finden sich bereits in der oben gegebenen Tabelle, weitere bieten nachstehende Substanzen.

d-Weinsäure, welche in Wasser nach rechts dreht, zeigt Linksdrehung, wenn man sie in einem Gemenge von Aceton und Aether löst [Landolt [2])]. Sehr auffallende Unterschiede hat Přibram [3]) bei Anwendung folgender Flüssigkeiten gefunden, in welchen stets 5 g Weinsäure zu 100 ccm gelöst wurden:

Lösungsmittel:	$[\alpha]_D^{20}$
Wasser	+ 14,40°
Alkohol	+ 3,79
Gleiche Vol.-Thle. Alkohol und Mononitrobenzol	+ 3,17
„ „ „ „ „ Nitroäthan	+ 3,09
„ „ „ „ „ Mononitrotoluol	— 0,69
„ „ „ „ „ Aethylbromid	— 3,62
„ „ „ „ „ Benzol	— 4,11
„ „ „ „ „ Toluol	— 6,19
„ „ „ „ „ Xylol	— 6,52
„ „ „ „ „ Cymol	— 7,91
„ „ „ „ „ Monochlorbenzol	— 8,09

Soweit Erklärungen der obigen Verhältnisse möglich sind, finden sich dieselben im Capitel D. (Ursachen der Veränderlichkeit der specifischen Drehung) behandelt.

C. Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Temperatur.

60. Steigende Erwärmung wirkt auf die verschiedenen activen Körper in ungleichem Sinne, bei den einen tritt Zunahme, bei anderen Abnahme des Rotationsvermögens ein, und zwar in sehr wechselndem Grade.

Von *activen Krystallen* sind, wie schon §. 44 erwähnt, nur Quarz und Natriumchlorat in dieser Hinsicht untersucht. Bei beiden verursacht Erwärmung eine Zunahme des Drehungswinkels. Es findet

[1]) Tollens, B. 13, 2303. — [2]) Landolt, B. 13, 2332. — [3]) Přibram, B. 22, 6.

also die umgekehrte Erscheinung statt, wie bezüglich der einfachen Lichtbrechung, welche mit steigender Temperatur sich vermindert.

Flüssige active Körper. Befindet sich ein solcher in einer Beobachtungsröhre, welche behufs Ausdehnung der Flüssigkeit mit seitlicher Oeffnung versehen ist, so nimmt beim Erwärmen die Dichte und damit die Zahl der activen Molecüle in der durchstrahlten Schicht ab, wodurch eine Verminderung des Drehungswinkels entstehen muss. Andererseits hat die Länge der Röhre zugenommen, was eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne hervorbringt. Berechnet man die specifische Drehung $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$, so werden, wenn Dichte und Röhrenlänge bei den nämlichen Temperaturen bestimmt wurden, wie die Drehungswinkel, diese Einflüsse eliminirt, und, im Falle dieselben allein ins Spiel treten, müssen die Werthe für $[\alpha]$ constant bleiben. Dies findet aber nach den vorhandenen Erfahrungen bei keinem Körper vollständig statt, und es hat daher die Wärme noch eine besondere Wirkung auf die Stärke der Activität.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf an und für sich flüssige active Substanzen liegen nur wenige Beobachtungen vor.

Zunahme der specifischen Rotation mit steigender Temperatur hat sich z. B. bei folgenden Körpern gezeigt:

a) Nicotin, linksdrehend. Nach Versuchen von Landolt[1]), welche hier vollständig folgen, um ein Beispiel der Aenderungen der einzelnen Beobachtungsgrössen zu geben, war:

Temp. t	d_4	l	α_D	$[\alpha]_D$
10,2°	1,01837	99,914*	— 163,776°	— 160,96°
20,0	1,01101	99,923	— 163,204	— 161,55
30,0	1,00373	99,932*	— 162,450	— 161,96

* Berechnet aus der bei 20° gemessenen Länge mit Hülfe des zu $0,0_5 86$ angenommenen Ausdehnungscoëfficienten des Glases.

Man sieht, dass, während die Drehungswinkel bei zunehmender Erwärmung kleiner werden, die specifische Drehung dagegen wächst. Die Vergrösserung ist nur schwach und beträgt ungefähr 0,05 für 1°.

b) Die linksdrehenden Ester der Glycerinsäure und Diacetylglycerinsäure zeigen nach Frankland u. Mac Gregor[2]) ebenfalls Zunahme der Werthe $[\alpha]_D$, und zwar innerhalb gewöhnlicher Temperaturen um folgende Beträge für 1°:

Glycerinsaures	Methyl . . .	0,036°
	Aethyl . . .	0,033
Diacetylglycerinsaures	Methyl . . .	0,073
	Aethyl . . .	0,067
	N-Propyl . .	0,063
Diacetylglycerinsaures	Isopropyl . . .	0,065°
	Isobutyl	0,054
	N-Heptyl . . .	0,067
	N-Octyl	0,043

[1]) Landolt, L. A. 189, 319 (1877). — [2]) Frankland u. Mac Gregor, J. chem. Soc. 65, 760 (1894).

c) Für die rechtsdrehenden Ester der Weinsäure fand A. Pictet[1]):

	Temperatur 20°	Temperatur 100°
Weinsaures Methyl	$[\alpha]_D = + 2{,}14$	$[\alpha]_D = + 6{,}00$
„ Aethyl	„ $= + 7{,}66$	„ $= + 13{,}29$
„ N-Propyl . . .	„ $= + 12{,}44$	„ $= + 17{,}11$
„ J-Propyl . . .	„ $= + 14{,}89$	„ $= + 18{,}82$

Wenn die Zunahme von $[\alpha]$ proportional der Temperaturerhöhung erfolgt, wäre ihr Betrag für 1° etwa 0,05 bis 0,07.

d) Eine Zunahme der Drehungswinkel ist endlich noch beobachtet worden bei:

Rechtsdrehendem	Isobutylisoamyloxyd	[Le Bel[2]) u. Colson[3])],
„ „	Diisoamyloxyd	[Colson[3])],
„ „	Methylisoamyloxyd	[Colson[3])],
„ „	Amylacetat	[Colson[4])],
Linksdrehendem	milchsauren Methyl	[Le Bel[2])].

Bezüglich der Frage, ob die Aenderung der Drehung davon herrühren könne, dass bei sinkender Temperatur eine Polymerisation der Körper stattfindet, hat Le Bel[5]) darauf aufmerksam gemacht, dass nach Versuchen von Ramsay: 1. weinsaures Aethyl bei allen Temperaturen das einfache Moleculargewicht besitzt, 2. ebenso das Isobutylamyloxyd zwischen — 23° und + 125°, 3. dagegen dem Propylglycol oberhalb 100° das doppelte und bei gewöhnlicher Temperatur das vierfache Formelgewicht zukommt, ohne dass aber diese Polymerisirung sich durch eine Variation der Activität erkennen lässt. Somit scheint die fragliche Ursache nicht maassgebend zu sein.

Abnahme der specifischen Drehung mit steigender Temperatur wurde von Gernez[6]) bei einigen ätherischen Oelen nachgewiesen. Es ergab sich, dass die Verminderung durch folgende, von 0° bis 150° gültige Formeln ausgedrückt werden kann:

Rechts-Terpentinöl . . . $[\alpha]_D = 36{,}61 - 0{,}004437\,t$

Pomeranzenöl $[\alpha]_D = 115{,}31 - 0{,}1237\,t - 0{,}0_4 16\,t^2$

Bigaradenöl $[\alpha]_D = 118{,}55 - 0{,}1175\,t - 0{,}0_2 216\,t^2$

Die Abnahme geht noch weiter fort, wenn die Temperatur des Siedepunktes überschritten wird, und die Substanzen sich im Dampfzustande befinden (siehe §. 9). Die Dispersionsverhältnisse erleiden dagegen, wie Gernez fand, durch die Wärme keine merkbare Aenderung.

[1]) A. Pictet, Arch. de Gen. [3] **7**, 82 (1882). — [2]) Le Bel, C. r. **118**, 916 (1894). — [3]) Colson, C. r. **116**, 319 (1893). — [4]) Ders., C. r. **119**, 65 (1894). Aus den Abhandlungen von Le Bel und Colson ist nicht ersichtlich, ob die Angaben sich bloss auf die beobachteten Drehungswinkel oder die specifischen Drehungen beziehen. — [5]) Le Bel, C. r. **118**, 916 und **119**, 226 (1894). — [6]) Gernez, Ann. de l'École norm. **1**, 1 (1864).

Gelöste active Körper. Wie die Erfahrung ergeben hat, kann auch bei diesen nicht nur der direct beobachtete Drehungswinkel, sondern auch die specifische Drehung durch die Wärme entweder eine Zunahme oder Abnahme erleiden. Die nachstehende Tabelle, in welche auch die schon vorher erwähnten Substanzen (mit * bez.) aufgenommen wurden, giebt eine Uebersicht der bis jetzt bekannten Verhältnisse.

Aenderung der specifischen Drehung bei steigender Temperatur[1]).

− 0° +	
Zunahme d. Linksdrehung ←	← Abnahme d. Rechtsdrehung
*Nicotin	*Rechts-Terpentinöl
*Ester der Glycerinsäure	*Pomeranzenöl
*Ester der Diacetylglycerinsäure	*Bigaradenöl
Aepfelsäure in verdünnter wässeriger Lösung	Aepfelsäure in concentrirter Lösung
	Rohrzucker in Wasser
	Milchzucker „ „
	Maltose „ „
	Galactose „ „
	Arabinose „ „
	Rhamnose „ „
	Cinchonicin in Alkohol
	Conchinin „ „
	Conchininsulfat in Wasser
	Brechweinstein „ „

− 0° +	
Abnahme d. Linksdrehung →	→ Zunahme d. Rechtsdrehung
Terpentinöl	*Isobutylamyloxyd
Fructose (Lävulose) in Wasser	*Methylisoamyloxyd
Invertzucker „ „	*Diisoamyloxyd
Saccharin „ „	*Amylacetat
Mandelsäure „ „	*Milchsaures Methyl
Santonins. Natrium „ „	*Weinsäure-Ester
Chinin „ Alkohol	Weinsäure in Wasser
Chininsulfat u. -disulfat in Alkohol	Weinsaure Alkalien „ „
Cinchonidin „ „	Glucuronsäure „ „
Thebaïn „ „	Xylose „ „
Glutin „ Wasser	Dibutyrylweinsaures N-Propyl in Monobromäthylidenbromid

Uebergang der einen Drehungsrichtung in die entgegengesetzte bei steigender Erwärmung, wo ein Temperaturpunkt der Inactivität passirt werden muss, ist an nachstehenden Substanzen beobachtet worden:

[1]) Die Grösse der bei den einzelnen Substanzen auftretenden Aenderungen ist, soweit Beobachtungen vorliegen, im Capitel Rotationsconstanten angegeben.

		— 0° +
Asparaginsäure	in Wasser	←
Aepfelsäure	„ „	←
Weinsäure	„ „	→
Invertzucker	„ „	→

Ueber diese letzteren vier Fälle liegen folgende nähere Angaben vor:

Asparaginsäure. Wässerige Lösungen, welche vollkommen frei von anderen Säuren, sowie von Alkalien sind, zeigen bei gewöhnlicher Temperatur Rechtsdrehung. Diese nimmt aber, wie Ellen Cook [1]) gefunden hat, mit steigender Erwärmung ab, bei 75° tritt Inactivität ein, und sodann folgt wachsende Linksdrehung. Es wurden unter Anwendung übersättigter Lösungen nachstehende specifische Rotationen für weisses Licht $[\alpha]_j$ (durch Multiplication mit 0,89 in $[\alpha]_D$ umgerechnet) erhalten. Die Werthe für die Concentration c ergaben sich aus den Bestimmungen der Dichte bei den gleichen Temperaturen, für welche die Drehung ermittelt worden war:

Lösung Nr.	Angewandt p	Temp. t	Dichte d_4^t	Concentr. c	Beobacht. α_j	Specif. Drehung $[\alpha]_j$	$[\alpha]_D$
I	0,528	20°	1,00185	0,531	+ 0,103°	+ 4,90°	+ 4,36°
II	1,872	32	1,0043	1,880	+ 0,320	+ 4,25	+ 3,78
„	„	40	1,0015	1,875	+ 0,255	+ 3,40	+ 3,04
„	„	50	1,0004	1,873	+ 0,130	+ 1,74	+ 1,55
„	„	60	0,9917	1,857	+ 0,102	+ 1,37	+ 1,22
„	„	75	0,9821	1,838	0	0	0
„	„	77	0,9800	1,835	— 0,050	— 0,68	— 0,61
„	„	80	0,9777	1,830	— 0,062	— 0,85	— 0,76
„	„	90	0,9747	1,825	— 0,155	— 2,12	— 1,86

Aepfelsäure (gewöhnliche). Concentrirte Lösungen besitzen Rechtsdrehung, welche mit steigender Temperatur abnimmt; verdünnte sind linksdrehend, und zwar um so stärker, je höher sie erwärmt werden. Bei Lösungen von gewissen Concentrationen tritt in der Kälte Drehung nach rechts, in der Wärme nach links auf, und zwar verschiebt sich die Inactivitätstemperatur mit dem Procentgehalt p an Säure. Das Verhalten, welches auch bei neutralem Natriummalat sich zeigt, ist aus folgenden Versuchen von Th. Thomsen [2]) ersichtlich:

[1]) Ellen P. Cook, B. 30, 294. — [2]) Th. Thomsen, B. 15, 441.

	p	$t = 10^0$	$t = 20^0$	$t = 30^0$
Aepfelsäure	53,75	$[\alpha]_D = + 2,52$	$[\alpha]_D = + 1,73$	$[\alpha]_D = + 0,94$
	40,44	+ 1,31	+ 0,54	— 0,12
	28,67	+ 0,33	— 0,35	— 0,83
	21,65	— 0,44	— 0,90	— 1,43
Natriummalat	42,75	+ 0,38	— 0,89	— 2,04

Weinsäure. Biot[1]) beobachtete, als in einem mit parallelen Glaswänden versehenen Troge Weinsäure mit wenig Wasser geschmolzen worden war, anfänglich Rechtsdrehung, welche mit sinkender Temperatur sich verminderte und beim Erstarren der Masse in Linksdrehung überging.

Die Rechtsdrehung, welche wässerige Lösungen der Weinsäure besitzen, vermehrt sich beim Erwärmen in sehr starkem Grade, wie aus nachstehenden Versuchen von Krecke[2]) hervorgeht:

	Gehalt der Lösung an Weinsäure		
Temp.	40 Proc.	20 Proc.	10 Proc.
0^0	$[\alpha]_D = +$ 5,53	$[\alpha]_D = +$ 8,66	$[\alpha]_D = +$ 9,95
10	7,49	9,96	10,94
20	8,32	11,57	12,25
30	9,62	12,49	13,93
40	11,03	13,65	15,68
50	12,27	15,01	17,11
60	12,63	16,18	18,31
70	13,38	17,16	19,42
80	14,27	18,40	20,72
90	15,91	19,99	22,22
100	17,66	21,48	23,79

Von den weinsauren Salzen zeigt nach Krecke das Dinatrium- und Natriumkaliumtartrat eine schwache Vermehrung, Brechweinstein dagegen eine Abnahme der Drehung mit steigender Temperatur.

Invertzucker. Wie Tuchschmid[3]) fand, vermindert eine wässerige Lösung mit 17,21 g in 100 ccm ihre Linksdrehung mit steigender Temperatur nach der Formel: $[\alpha]_D^t = - 27,9 + 0,32\,t$. Hiernach muss bei $87,2^0$ die Drehung Null werden, und sodann, wenn man noch höher erhitzt, in Rechts übergehen. Im Einklang hiermit beobachtete v. Lippmann[4]) die Temperatur der Inactivität bei $87,8^0$ und Casamajor[5]) bei 88^0.

Wird dem Invertzucker Alkohol zugesetzt, wodurch die Linksdrehung sich vermindert, so tritt der Wechsel der Rotationsrichtung schon bei mässiger Erwärmung ein. Invertirt man z. B. eine Lösung

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 59, 206, §. 11 (1860). — [2]) Krecke, Arch. Néerland. 7, 97 (1872). — [3]) Tuchschmid, J. pr. Ch. [2] 2, 235 (1870). — [4]) E. v. Lippmann, B. 13, 1822 (1880). — [5]) Casamajor, Wied. Beibl. 1879, S. 804.

von 19 g Rohrzucker in 15 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig durch Erhitzen im Wasserbade und verdünnt nachher mit absolutem Alkohol zu 100 ccm, so zeigt die Flüssigkeit, welche 20 g Invertzucker enthält, folgende Drehungswinkel:

t	20°	30°	40°	50°	60°
α_D für 2 dm	— 1,9°	— 0,9°	+ 0,2°	+ 1,3°	+ 2,2°

Der Inactivitätspunkt liegt somit bei etwa 38° [Landolt [1]].

Der Wechsel in der Rotationsrichtung lässt sich erklären, wenn eine active Substanz aus zwei entgegengesetzt drehenden Bestandtheilen besteht, welche durch die Wärme in verschieden starkem Grade beeinflusst werden. Dies ist der Fall bei Invertzucker. Wie zuerst von Dubrunfaut [2], später besonders von Hönig und Jesser [3] nachgewiesen worden ist, nimmt das Rotationsvermögen der Lävulose beim Erhitzen rasch ab (α_D für 1° um 0,67°), während dasjenige der Dextrose sich nur wenig ändert, es wird daher die Rechtsdrehung der letzteren allmälig hervortreten. — Ferner hat Aignan [4] gezeigt, dass die Lösung eines Gemenges von Links-Terpentinöl und Rechts-Campher in Benzol mit steigender Temperatur die Rotationsrichtung ändern kann, und zwar für verschiedenfarbiges Licht bei ungleichen Temperaturen. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die für eine Schicht von 2 dm Länge beobachteten Drehungswinkel:

Temperatur	Rothes Licht	Gelbes Licht	Grünes Licht
+ 13°	— 2,62	— 0,72	+ 2,40
33 bis 38°	— 1,53	— 0,40	+ 4,08
50 „ 51	— 0,83	+ 1,50	+ 5,10
61 „ 62	— 0,35	+ 1,98	+ 5,55
65 „ 72	+ 0,18	+ 2,67	+ 5,90
81 „ 90	+ 0,57	+ 3,00	+ 6,72

Schliesslich ist es von Interesse, zu prüfen, ob bei einer und derselben Substanz Erhöhung der Temperatur in dem gleichen Sinne auf das Drehvermögen wirkt, wie steigende Verdünnung. Bis jetzt sind nur wenige Körper nach beiden Richtungen untersucht, und bei mehreren derselben haben sich ausserdem die betreffenden Aenderungen als sehr gering herausgestellt. Das vorhandene Beobachtungsmaterial liefert folgende Uebersicht:

a) Uebereinstimmende Aenderung der specifischen Drehung durch Einfluss zunehmender Temperatur oder Verdünnung findet statt bei:

[1]) Landolt, B. **13**, 2335 (1880). — [2]) Dubrunfaut, C. r. **42**, 901 (1856). — [3]) Hönig u. Jesser, Z. V. f. Rübenzucker-Ind. 1888, S. 1039. — [4]) Aignan, C. r. **116**, 725 (1893).

		− 0°	0° +
d-Weinsäure	in Wasser		→
d-Tartrate und Ester	„ „		→
Aepfelsäure und Malate	„ „	←	—
Glucuronsäure	„ „		→
Santoninsaures Natrium	„ „	→	
l-Mandelsäure	„ „	→	
Lävulose	„ „	→	
Rhamnose	„ „		←
Galactose	„ „		←

b) Entgegengesetzte Wirkung tritt in folgenden Fällen auf:

	Steigende Temperatur − 0°	0° +	Steigende Verdünnung − 0°	0° +
Chinin in Alkohol	→		←	
Chininsulfat in Alkohol oder Wasser	→		←	
Cinchonidin „ „	→		←	
Conchinin „ „		←		→
Conchininsulfat in Wasser		←		→
Nicotin in Wasser oder Alkohol	←		→	
Rohrzucker in Wasser		←		→
Maltose „ „		←		→
Xylose „ „		→		←
d-Terpentinöl in Alkohol		←		→
l- „ „ „ Benzol, Essigsäure . . .	→		←	

Es zeigt sich also, dass Zunahme der Temperatur und Verdünnung theils die gleiche, theils die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt, und dass keine bestimmte Regelmässigkeit hinsichtlich der Natur der Substanzen hervortritt. Diejenigen Fälle, in welchen sich einigermaassen eine Erklärung des Verhaltens geben lässt, sollen in dem nachfolgenden Capitel besprochen werden.

D. Ursachen der Veränderlichkeit des Drehungsvermögens.

Die mannigfachen Schwankungen, welche die specifische Rotation gelöster Körper zeigt, beruhen je nach der Natur der letzteren auf wesentlich verschiedenen Ursachen, und zwar werden alle bei Lösungen überhaupt möglichen Vorgänge, wie die elektrolytische Dissociation, der Zerfall oder die Bildung von Moleculaggregaten, die Hydrolyse, und andere noch nicht näher bekannte Wirkungen ins Spiel treten können. Dabei wird die Erklärung der Erscheinungen besonders durch

den Umstand erschwert, dass das Wesen der concentrirten Lösungen noch fast ganz unbekannt ist. Bis jetzt liegen über die einzelnen dieser Einflüsse hauptsächlich folgende Erfahrungen vor:

61. a) **Elektrolytische Dissociation in wässerigen Lösungen.** — Schon 1873 war bei der Prüfung einer Anzahl neutraler Salze der Weinsäure bemerkt worden, dass die Molecularrotationen derselben nahe mit einander übereinstimmen, und demnach die Verschiedenheit des Metalles einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss ausübt, welcher in keinem Verhältniss zu den Atomgewichten steht [Landolt [1])]. Oudemans glaubte bei Lösungen von Chinaalkaloiden in verschiedenen verdünnten Säuren, welche in steigendem Molecularverhältniss zugesetzt wurden, zuerst [2]) eine Ungleichheit in der Wirkung derselben constatiren zu müssen, fand dann aber 1879 im Verfolg weiterer mit Chinamin angestellter Versuche [3]), dass die Drehung dieses Alkaloids fast unverändert bleibt, gleichgültig, in welcher Säure man dasselbe löst. Der damals ausgesprochene Satz: „Das specifische Drehungsvermögen der Alkaloide wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modificirt, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloids durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden können", wurde hierauf von Oudemans [4]) bei Conchinamin, sowie von Tykociner [5]) bei Brucin, Strychnin, Morphin und Codeïn noch eingehender bestätigt. Endlich wies Oudemans [6]) nach, dass die Regel auch für active Säuren gilt, indem Podocarpinsäure und Chinasäure nach dem Sättigen mit verschiedenen Basen oder in Form verdünnter Lösungen ihrer Salze immer nahezu das gleiche Drehvermögen behielten.

Die nachstehende Tabelle enthält einige der erwähnten Versuchsreihen, wobei die auf äquimoleculare Mengen sich beziehenden Drehungen entweder durch Angabe von $[M]$ für das Salz, oder von $[\alpha]$ für die active Gruppe ausgedrückt sind:

[1]) Landolt, B. 6, II, 1077 (1873). — [2]) Oudemans, L. A. 182, 33, 58 (1876). Arch. Néerland. 10, 193. — [3]) Ders., L. A. 197, 48, 66 (1879). Arch. Néerland. 15, 155. Siehe ferner: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1, 18 (1882). — [4]) Ders., L. A. 209, 38 (1881). — [5]) Tykociner, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1, 144 (1882). — [6]) Oudemans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 166 (1885).

Tartrate (Landolt) In 100 ccm 7,69 g Weinsäure	$[M]_D^{20}$ des Salzes	Chinate (Oudemans) In 100 ccm 2,6 g Chinasäure $C_7H_{12}O_6$	$[\alpha]_D$ der Säure	Säuren	Chinamin (Oudemans) 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Base. In 100 ccm 1,56 g Base $[\alpha]_D^{16}$ der Base	Strychnin (Tykociner) 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Base. In 100 ccm 0,84 g Base $[\alpha]_D^{20}$ der Base
$Li_2 . C_4H_4O_6$	+ 58,1°	$K . C_7H_{11}O_6$	— 48,8°	HCl	+ 114,4°	— 34,1°
$(NH_4)_2$ "	63,0	Na "	48,9	HNO_3	116,5	34,1
Na_2 "	59,9	NH_4 "	47,9	$HClO_3$	116,1	—
K_2 "	64,4	$Ba(C_7H_{11}O_6)_2$	46,6	H_2SO_4	116,4	35,3
$Na . NH_4$ "	61,7	Sr "	48,7	H_3PO_4	117,3	34,4
$K . NH_4$ "	63,8	Ca "	48,7	H_3AsO_4	—	33,9
K . Na "	62,3	Mg "	47,8	CH_2O_2	114,7	34,0
K . AsO "	58,8	Zn "	51,0	$C_2H_4O_2$	116,2	34,0
$K . C_2H_5$ "	64,6			$C_2H_2O_4$	118,1	33,1
$Ba\,{}^1/_2C_2H_5$ "	63,0			$C_6H_8O_7$	—	33,9
Mg "	61,7					

Aus Versuchen über den Einfluss der Concentration auf die Drehung der äpfelsauren und camphersauren Salze hatte sich ferner ergeben, dass die Molecularrotation derselben, welche in concentrirten Lösungen sehr verschieden ist, um so übereinstimmender wird, je mehr die Verdünnung zunimmt. So resultiren z. B. aus den von Schneider[1]) für eine Anzahl Alkalimalate ermittelten Interpolationsformeln, welche für einen Wassergehalt von etwa 40 bis 90 Proc. gültig sind, folgende Moleculardrehungen $[M]_D^{20}$:

	Mol.-Gew.	Wassergehalt in 100 Gew.-Thln. Lösung: 40	50	60	70	80	90
Aepfelsäure $C_4H_6O_5$	134	+ 3,10°	+ 1,89°	+ 0,68°	— 0,59°	— 1,71°	— 2,91°
Saure Salze							
$Li . C_4H_5O_5$. . .	140	— 3,82	— 5,44	— 8,60	— 10,16	— 11,28	— 11,77
(NH_4) " . . .	151	— 7,72	— 8,15	— 8,58	— 9,01	— 9,45	— 9,89
Na " . . .	156	+ 0,08	— 2,65	— 5,04	— 7,05	— 8,72	— 10,02
K " . . .	172	— 4,92	— 5,87	— 6,83	— 7,77	— 8,74	— 9,68
Neutrale Salze							
$Li_2 . C_4H_4O_5$. . .	146	+ 5,90	— 0,26	— 5,62	— 10,09	— 13,77	— 16,54
$(NH_4)_2$ " . . .	168	— 7,29	— 8,13	— 9,17	— 10,35	— 11,74	— 13,27
Na_2 " . . .	178	+ 5,73	+ 1,16	— 3,17	— 7,16	— 10,93	— 14,31
K_2 " . . .	210	— 5,15	— 7,43	— 9,47	— 11,32	— 12,87	— 14,26

[1]) Schneider, L. A. 207, 257.

Wie ersichtlich sind die Drehungen dieser Salze bei den concentrirten Lösungen unter einander sehr abweichend und sogar im Vorzeichen verschieden, sie werden aber mit steigender Verdünnung immer gleichförmiger. Ferner zeigen sich für die Molecularrotation der freien Aepfelsäure ganz andere Werthe, als für die Malate.

Eine Erklärung der obigen Erscheinungen wurde erst 1893 von Hädrich[1]) gegeben, und zwar auf Grund der inzwischen von Arrhenius aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissociation. Hädrich machte darauf aufmerksam, dass die übereinstimmende Drehung, welche die verschiedenen Salze einer activen Säure oder Base in äquimolecularen Lösungen zeigen, verständlich wird, sowie man annimmt, dass jene Körper als Elektrolyten sich bei genügender Verdünnung grösstentheils in die Ionen dissociirt haben, indem dann aus allen die gleiche Menge activen Säure- oder Base-Ions entstanden sein muss. Im Sinne dieser Anschauung gab er dem früher von Oudemans ausgesprochenen Satze folgende Erweiterung:

Das Drehvermögen, nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissociirten Lösungen unabhängig von dem inactiven Ion.

Eine Bestätigung dieses Gesetzes lieferte Hädrich zunächst durch den Nachweis, dass wenn ein Alkaloid durch verschiedene Säuren neutralisirt, und sodann die Lösung mit steigenden Mengen Wasser versetzt wird, die moleculare Drehung 1. bei jedem Salz von einer gewissen Verdünnung an constant bleibt, und 2. die für die verschiedenen Salze erhaltenen constanten Werthe auch unter sich übereinstimmen, wie dies bereits die oben erwähnten Beobachtungen ergeben hatten. In der folgenden, einige der Versuche enthaltenden Tabelle geben die Zahlen die moleculare Drehung $[M]$ der Salze[2]) an, und V bedeutet das zur Lösung von ein Grammäquivalent Salz angewandte Volum Wasser in Litern:

	Conchinin			Morphin		
V	Chlorhydrat	Nitrat	Sulfat	Chlorhydrat	Nitrat	Sulfat
10	—	—	—	— 359°	— 361°	— 357°
20	+ 703°	+ 703°	+ 702°	364	364	364
30	712	710	710	365	365	365
40	717	717	717	371	368	368
60	719	723	719	370	370	365
80	726	726	726	374	369	374
120	723	723	723	—	—	—
160	726	726	726	—	—	—

[1]) Hädrich, Z. phys. Ch. 12, 476. — [2]) Statt der molecularen Drehungen hätten in der Tabelle auch die für eine gleiche Röhrenlänge direct beobachteten Drehungswinkel angegeben werden können, da die Lösungen in gleichen Volumen die nämliche Menge des betreffenden Alkaloids enthielten.

	Brucin		Strychnin			
V	Chlorhydrat	Nitrat	Chlorhydrat	Nitrat	Sulfat	Amygdalat
10	— 156°	— 156°	—	—	—	—
20	141	141	— 113°	— 114°	— 113°	— 113°
30	138	138	114	114	114	114
40	136	136	113	113	113	113

Die Conchinin- und Morphinsalze zeigen mit steigender Verdünnung anfangs Zunahme der Drehung, und es tritt die Constanz derselben ein, wenn V bei den ersteren auf 80, bei den letzteren auf 40 gesteigert worden ist. Das Alkaloid-Ion besitzt demnach in beiden Fällen ein stärkeres Rotationsvermögen, als die nicht dissociirten Salzmolecüle. Bei Brucin tritt das umgekehrte Verhalten auf, und was die Strychninsalze betrifft, so scheint deren Dissociation schon in $^1/_{20}$ Normallösung vollendet zu sein.

Die in verdünnten wässerigen Lösungen auftretende Uebereinstimmung der Molecularrotation ist noch vielfach bei anderen Salzen mit activen Basen oder Säuren beobachtet worden, allerdings nicht selten mit erheblichen Abweichungen, deren Ursache theils in nicht genügender Verdünnung der Lösungen, theils in dem ungleichen Dissociationsgrade der Salze liegen kann. Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei verdünnten Lösungen, da deren Drehungswinkel sehr klein sind, die Beobachtungsfehler einen erheblichen Einfluss auf das Endresultat ausüben. Die Versuche betreffen folgende Körper: Alkalisalze der Aepfelsäure [Schneider[1])], — Tartrate verschiedener Metalle [von Sonnenthal[2]), Přibram[3])], — Tartrate substituirter Amine [Kannonikoff[4])], — Alkalisalze der Methyl- und Aethylweinsäure [Fayollat[5])], — Salze der activen Glycerinsäure [Frankland und Appleyard[6])[15])], — Salze der Chinasäure [Cerkez[7])], — Alkalisalze der activen Valeriansäure, und Verbindungen der Valeriansäure mit inactiven organischen Basen in alkoholischen Lösungen [Guye und Rossi[8])], — Amylschwefelsaure Salze und Salze des activen Diisoamylamins [Carrara u. Gennari[9])], — Coniinchlorhydrat und -bromhydrat [Zecchini[10])], — Nicotinsalze [Schwebel[11]), Carrara[12])], — Cinchonidinsalze [Schuster[13])], — Salze des *d*- und *l*-Menthylamins [Binz[14])].

[1]) Schneider, L. A. **207**, 257. — [2]) v. Sonnenthal, Z. phys. Ch. **9**, 656. — [3]) Přibram, Wien. Monatsh. **14**, 742. — [4]) Kannonikoff, J. russ. phys.-chem. Ges. **22**, 36. — [5]) Fayollat, C. r. **117**, 632. — [6]) Frankland und Appleyard, Chem. Soc. **63**, 296. — [7]) Cerkez, C. r. **117**, 174. — [8]) Guye u. Rossi, Bull. [3] **13**, 465. — [9]) Carrara u. Gennari, Z. phys. Ch. **17**, 561. — [10]) Zecchini, Z. phys. Ch. **16**, 246. — [11]) Schwebel, B. **15**, 2850. — [12]) Carrara, Z. phys. Ch. **14**, 562; **16**, 244. — [13]) Schuster, Wien. Monatsh. **14**, 573. — [14]) Binz, Z. phys. Ch. **12**, 734. — [15]) Frankland und

Von derartigen Beobachtungen mögen hier noch diejenigen folgen, welche Walden[1]) an der rechtsdrehenden α-Bromcamphersulfosäure und deren Salzen ausgeführt hat, indem bei denselben zugleich der Dissociationsgrad durch Ermittelung des elektrischen Leitvermögens festgestellt wurde. Die Lösungen enthielten äquivalente Mengen, und es bedeutet c die Anzahl Gramme in 100 ccm. α ist der für eine Schicht von 4 dm bei der Temperatur 20,5⁰ gefundene Drehungswinkel[2]):

	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Dissociation in Proc.
Freie α-Bromcamphersulfosäure	14,952	+ 55,20⁰	+ 92,3⁰	+ 287⁰	68,5
$C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$	1,0366	3,64	87,7	273	92,7
	0,5183	1,795	86,6	269	94,4
$M = 311$	0,2592	0,901	86,9	270	95,5
Kaliumsalz	1,1633	3,644	78,3	273	83,6
$C_{10}H_{14}BrO.SO_3K$	0,5817	1,793	77,1	269	87,2
$M = 349$	0,2908	0,898	77,2	269	90,3
Thalliumsalz	1,7134	3,633	53,1	273	83,9
$C_{10}H_{14}BrO.SO_3Tl$	0,8567	1,817	52,9	272	87,3
$M = 514$	0,4283	0,903	52,7	271	90,5
Zinksalz	1,1417	3,620	79,3	272	71,5
$\frac{1}{2}[(C_{10}H_{14}BrO.SO_3)_2.Zn]$	0,5709	1,795	78,6	269	77,2
$M = 342,5$	0,2854	0,900	78,8	270	81,8
Baryumsalz	1,2617	3,630	71,9	272	69,8
$\frac{1}{2}[(C_{10}H_{14}BrO.SO_3)_2.Ba]$	0,6309	1,807	71,6	271	74,8
	0,3154	0,895	70,9	269	79,4

Wie ersichtlich nähert sich in diesen verdünnten Lösungen die Molecularrotation aller Körper bald dem constanten Werthe 269 bis 270, und zwar auch bei den Salzen der zweiwerthigen Metalle, obgleich diese in geringerem Grade dissociirt sind, als die Alkalisalze und besonders die freie Säure. Dem zunehmenden Dissociationsgrade entspricht überhaupt eine nur verhältnissmässig schwache Aenderung der molecularen Drehung.

Appleyard (Chem. Soc. 63, 311) hatten besonders bei dem Mg-, Zn- und Cd-Salz der activen Glycerinsäure Abweichungen ihrer Moleculardrehung von derjenigen der Alkalisalze beobachtet, und sich demzufolge gegen die Gültigkeit der Oudemans'schen Regel ausgesprochen. Es wurden jedoch 10proc. Lösungen angewandt, wobei die Dissociation noch unvollendet und bei den verschiedenen Salzen, namentlich denjenigen mit zweiwerthigen Metallen, sehr ungleich sein kann.

[1]) Walden, Z. phys. Ch. 15, 196. Auch Kipping und Pope (Chem. Soc. 63, 548) haben einige Salze der Säure untersucht. — [2]) Die Originalabhandl. enthält noch Beobachtungen über das Natrium- und Berylliumsalz.

Freie Säuren, welche sich als gute Elektrolyten verhalten, müssen in genügend verdünnten Lösungen die gleiche Molecularrotation zeigen, wie die neutralen Salze, da die Concentration der activen Ionen schliesslich die nämliche ist. Dies zeigt sich bei der oben erwähnten α-Bromcamphersulfosäure. Wenn dagegen die Säure ein schwacher Elektrolyt und zugleich zweibasisch ist, wie die Weinsäure oder Aepfelsäure, so wird in Folge der geringeren Dissociation [1]), sowie des Auftretens verschiedener activer Ionen (z. B. $C_4H_5O_5$ und $C_4H_4O_5$ aus $C_4H_6O_5$) die beobachtete moleculare Drehung von derjenigen der neutralen Salze sehr abweichen. Mit den letzteren können auch die sauren Salze nicht übereinstimmen, da hier abermals andere Dissociationsvorgänge auftreten. Die Verschiedenheiten sind aus folgender Tabelle ersichtlich, welche Beobachtungen von Schneider [2]) über Aepfelsäure und Malate in 5proc. Lösungen, und solche von Landolt [3]) über Weinsäure und Tartrate enthält:

	Aepfelsäure	$[M]_D$	Weinsäure	$[M]_D$
Freie Säure	$C_4H_6O_5$	— 3,2°	$C_4H_6O_6$	+ 21,1°
Saure Salze	$Li.C_4H_5O_5$	— 11,9	$Li.C_4H_5O_6$	+ 42,8
	Na „	10,5	Na „	41,2
	K „	10,2	K „	42,5
	NH_4 „	10,1	NH_4 „	42,8
Neutrale Salze	$Li_2.C_4H_4O_5$	— 17,7	$Li_2.C_4H_4O_6$	+ 58,1
	Na_2 „	16,0	Na_2 „	59,9
	K_2 „	14,8	K_2 „	64,4
	$(NH_4)_2$ „	14,1	$(NH_4)_2$ „	63,0

Wie ersichtlich stehen die sauren Salze bezüglich ihrer Drehung in der Mitte zwischen den freien Säuren und den neutralen Salzen. Aus denselben, z. B. den Hydromalaten, wird zunächst hauptsächlich das Ion $C_4H_5O_5$ abgespalten, welches sodann bei starken Verdünnungen in $C_4H_4O_5$ übergeht. Zuletzt ist also die nämliche Molecularrotation zu erwarten, wie bei den neutralen Salzen, indessen liegen Beobachtungen hierüber nicht vor [4]).

[1]) Aus den von Ostwald (Z. phys. Ch. 3, 371) ausgeführten Messungen des elektrischen Leitvermögens der Weinsäure folgt, dass dieselbe bei einer Concentration von 0,3 g im Liter erst ungefähr zur Hälfte dissociirt ist, während der Betrag bei den neutralen Tartraten auf über 95 Proc. angenommen werden kann. — [2]) Schneider, L. A. 207, 257. Die obigen Zahlen sind mittelst der gegebenen Interpolationsformeln für $q = 95$ berechnet. — [3]) Landolt, B. 6, II, 1076. Die angewandten Concentrationen sind bei den neutralen Tartraten äquivalent 7,69 g Weinsäure in 100 ccm. Bei den sauren Salzen wurden verdünntere Lösungen angewandt. — [4]) Die Interpolationsformeln von Schneider gaben für $q = 100$ immer noch starke Verschiedenheiten zwischen den sauren und neutralen Malaten.

Bei den Salzen sehr schwacher Basen und Säuren kann ausser der elektrolytischen auch die hydrolytische Dissociation auftreten, wodurch die Zahl der verschiedenen activen Atomcomplexe, welche sich in der Flüssigkeit vorfinden, abermals vermehrt wird. Solche complicirte Vorgänge scheinen auch bei den Dichlorhydraten der Chinaalkaloide stattzufinden, indem diese nicht, wie die Monochlorhydrate, mit fortschreitender Verdünnung schliesslich einen constanten Endwerth der Molecularrotation geben. Von Hädrich [1]) wurden folgende Zahlen $[M]_D$ beobachtet, wenn 1 g-Mol. Substanz in V Litern Lösung enthalten war:

V	10	20	40	80	160	320
Cinchonidin-						
dichlorhydrat . .	— 525°	— 521°	— 516°	— 504°	— 465°	—
monochlorhydrat .	— 356	— 381	— 400	— 402	—	—
Conchinin-						
dichlorhydrat . .	+ 1011	+ 1028	+ 1043	+ 1049	+ 1123	+ 1225
monochlorhydrat .	—	+ 703	+ 717	+ 726	+ 726	—

Die grossen Abweichungen, welche sich zwischen den Di- und Monochlorhydraten zeigen, werden ohne Zweifel nicht allein durch die verschiedene Art der elektrolytischen Dissociation, sondern, besonders bei Conchinin, auch noch durch andere Spaltungsvorgänge verursacht.

Vermindert man den Dissociationsgrad eines activen Körpers, indem man der Lösung andere, sich ebenfalls als Elektrolyten verhaltende Substanzen zufügt, so tritt eine Aenderung des Drehvermögens ein. Eine solche Wirkung müssen Säuren hervorbringen, und in der That hat es sich gezeigt, dass z. B. die specifische Rotation der Weinsäure eine Erniedrigung erfährt, wenn die wässerige Lösung mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt wird. Aequivalente Mengen der letzteren äussern dabei einen verschieden starken Einfluss [Landolt [2])]. — Die gleiche Erscheinung wurde von Oudemans [3]) wahrgenommen, als er zweisäurige Alkaloide mit 1, 2, 3 Mol. verschiedener Säuren versetzte. Hierbei findet erst eine Zunahme der specifischen Drehung bis zu einem Maximum statt, welches eintritt, wenn etwas mehr Säure vorhanden ist, als der Bildung des neutralen Salzes entspricht, und darauf folgt sodann eine stetige Abnahme. Von den zahlreichen Versuchen mögen hier folgende erwähnt werden:

[1]) Hädrich, Z. phys. Ch. 12, 491. — [2]) Landolt, B. 13, 2331. — [3]) Oudemans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1, 28.

Cinchonin. In 100 ccm wässeriger Lösung 5 mg-Mol. Alkaloid + n mg-Mol. Säure. — Die Maximalwerthe sind mit * bezeichnet:

Mol. Säure auf 1 Mol. Base	Salzsäure	Salpetersäure	Ameisensäure
1	$[\alpha]_D^{16} = +201,0^0$	$+191,7^0$	—
2	254,1	253,4	$242,2^0$
$2^1/_2$	259,0*	257,3	243,9
3	258,7	257,8*	245,6
4	257,7	254,6	250,7
6	253,3	252,1	256,6
10	252,1	251,8	257,8
20	246,0	—	258,9*
45	—	—	257,9
92	—	—	254,0

Die anfängliche Zunahme der Activität dürfte darin ihren Grund haben, dass bei kleinen Säuremengen hydrolytische Dissociation ins Spiel kommt. Man bemerkt ferner eine von der verschiedenen Affinität der Säuren herrührende Wirkung, indem zur Erreichung des Maximums der Drehung sehr ungleiche Mengen, von HCl $2^1/_2$ Mol., von CH_2O_2 dagegen 20 Mol. erforderlich sind.

Auf gleiche Weise wie die Säuren wirken Alkalien. Aus Beobachtungen von Th. Thomsen[1]) geht hervor, dass die specifische Drehung des neutralen Natriumtartrats bei Zusatz steigender Mengen Natriumhydroxyd eine zunehmende Verminderung erfährt, während sie andererseits beim Verdünnen mit Wasser sich vergrössert.

Ebenso beruhen die Aenderungen, welche das Drehvermögen mancher Körper durch Zufügen von Salzen erleidet (siehe §. 70), grossentheils auf einem Rückgange der elektrolytischen Dissociation.

Löst man endlich active Elektrolyte in Flüssigkeiten, welche eine geringere dissociirende Kraft als Wasser besitzen, so wird abermals die specifische Rotation im Vergleich zu der mit letzterem erhaltenen einen anderen Werth annehmen, und zwar einen grösseren oder kleineren, je nachdem das active Ion stärker oder schwächer dreht, als das unveränderte Molecül. Die gleiche Erscheinung muss sich zeigen, wenn eine derartige Flüssigkeit, wie Alkohol, Aceton u. s. w., zu einer wässerigen Lösung des Körpers gefügt wird. Von den vielen in dieser Hinsicht vorliegenden Versuchen mögen hier einige von Walden[2]) mitgetheilte folgen, bei welchen der Dissociationsgrad aus dem elektrischen Leitvermögen bestimmt wurde:

[1]) Th. Thomsen, J. pr. Ch. [2] 35, 145. Ferner: Aignan, C. r. 112, 1009. — [2]) Walden, Z. phys. Ch. 15, 205.

Substanz	Lösungsmittel	c	$[M]_D^{20,5}$	Dissociations-grad
α-Brom-campher-sulfosäure	Wasser	1,0366	+ 273°	92,7 Proc.
	7 Thle. Wasser + 93 „ Aceton . .	1,0366	343	5,9
	Wasser	0,5183	269	94,4
	3,5 Thle. Wasser + 96,5 „ Aceton . .	0,5183	326	4,1
α-Brom-campher-sulfosaures Baryum	Wasser	1,2617	272	69,8
	7 Thle. Wasser + 93 „ Aceton . .	1,2617	328	8,1
	Wasser	0,6309	271	74,8
	3,5 Thle. Wasser + 96,5 „ Aceton . .	0,6309	301	5,0

Die Salze der Chinaalkaloide fand Oudemans [1]) in alkoholischen Lösungen theils stärker, theils schwächer drehend, als in wässerigen.

Im Allgemeinen werden die Abweichungen, welche die specifische Rotation vieler Körper bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel zeigt, vielfach auf dem ungleichen Grade der elektrolytischen Dissociation beruhen, vorausgesetzt, dass es sich um verdünnte Lösungen handelt.

Dissociation von Salzen mit activem Anion und Kathion. Bei solchen Körpern haben Versuche von Walden [2]) dargethan, dass, wie zu erwarten war, die in verdünnten Lösungen auftretende Drehung gleich der Summe der Drehwerthe der Ionen ist.

Für α-bromcamphersulfosaures Morphin,

$$C_{10}H_{14}BrO \,.\, SO_3H \,.\, C_{17}H_{19}NO_3$$

gelöst in Wasser, ergab sich:

$$c = 1{,}9867 \qquad [\alpha]_D = -100^0$$
$$„ = 0{,}9933 \qquad „ \;= -101$$

Dem Ion des Morphins kommt nach den S. 193 mitgetheilten Versuchen Hädrich's der Werth $[M]_D = -365$ bis 374, im Mittel -371^0 zu, und für das Bromcamphersulfosäure-Ion ist nach S. 195 $[M]_D = +269$ bis 273, im Mittel $+271^0$. Somit muss als Molecularrotation des dissociirten Salzes gefunden werden:

$$[M]_D = -371 + 271 = -100^0,$$

was mit den obigen Beobachtungen übereinstimmt.

Dieses Verhalten bestätigte sich ferner beim α-bromcamphersulfosauren Conchinin, wo beide Ionen rechtsdrehend sind.

[1]) Oudemans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1, 18. — [2]) Walden, Z. phys. Ch. 15, 206.

Verhalten der Boryl-, Arsenyl- und Antimonyltartrate. Diese Verbindungen, welche bekanntlich durch Kochen der sauren weinsauren Alkalien mit Borsäure, arseniger Säure oder antimoniger Säure erhalten werden, zeigen in ihrem Drehvermögen wesentliche Abweichungen von den gewöhnlichen neutralen Tartraten. Bei den letzteren nimmt die Rotation mit wachsender Verdünnung zu, und erreicht einen Endwerth, welcher dem durch vollständige Dissociation abgespaltenen Ion $C_4H_4O_6$ entspricht. So berechnen sich z. B. für *d*-Natriumtartrat aus der von Th. Thomsen [1]) gegebenen Formel:

$$[M]_D^{20} = 60{,}56 - 0{,}04647\,p - 0{,}002\,216\,p^2$$

für Lösungen, welche auf 1 g-Mol. Salz V Liter Wasser (oder in 100 Thln. Lösung p Gramm Salz) enthalten, folgende, bei den betreffenden grossen Verdünnungen nur noch wenig wachsende Zahlen:

$V =$	1	2	4	8	16	32
$p =$	0,1625	0,0884	0,0462	0,0238	0,0120	0,0060
$[M]_D = +$	59,22	59,98	60,30	60,45	60,50	60,53

Der gleiche Endwerth tritt, wie früher bemerkt, auch bei den anderen neutralen Alkalitartraten auf.

Dagegen wurden von Hädrich [2]) für einige Alkaliboryltartrate bei Benutzung der gleichen Verdünnungen (auf 1 g-Mol. Salz V Liter Wasser) nachstehende Moleculardrehungen $[M]_D$ gefunden:

V	$K(BO)C_4H_4O_6$	$Na(BO)C_4H_4O_6$	$NH_4(BO)C_4H_4O_6$
1	+ 143°	+ 152°	+ 148°
2	134	138	136
4	121	122	121
8	106	107	107
16	88	89	89
32	74	74	74

Hier hat man erstens eine beträchtlich grössere Molecularrotation, als bei den einfachen Tartraten, und zwar erklärt sich diese aus dem Umstande, dass das abgespaltene active Ion nicht $C_4H_4O_6$, sondern $BO.C_4H_4O_6$ ist. Zweitens nimmt die Drehung bei wachsender Verdünnung in starkem Grade ab, und ist bei $V = 16$ noch nicht einmal annähernd constant geworden. Dies dürfte, wie aus Untersuchungen von Magnanini [3]) über die elektrische Leitfähigkeit der Weinborsäurelösungen hervorgeht, auf zugleich stattfindende Hydrolyse zurückzuführen sein, welche eine Trennung des Complexes $BO.C_4H_4O_6$ bewirkt. Zuletzt muss das Ion $C_4H_4O_6$ mit dem Werthe $[M]_D = 60{,}5$ vorhanden sein.

In gleicher Weise verhalten sich die Arsenyltartrate, für welche Hädrich fand:

[1]) Th. Thomsen, J. pr. Ch. [2] **34**, 80. — [2]) Hädrich, Z. phys. Ch. **12**, 494. — [3]) Magnanini, ebend. **6**, 67.

V	$Na(AsO)C_4H_4O_6$	$NH_4(AsO)C_4H_4O_6$
2	$[M]_D = + 224^0$	$[M]_D = + 230^0$
4	185	186
8	131	132
16	79	80
32	63	63

Bei diesen Verbindungen ist in der verdünntesten Lösung schon die Drehung des Weinsäure-Ions (58 bis 63, siehe S. 192 u. 196) erreicht.

Andere Erscheinungen bietet das Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein). Hier hat man eine sehr starke Drehung, welche beim Verdünnen kaum abnimmt. Bezogen auf die Formel $K(SbO)C_4H_4O_6$, giebt Hädrich [1]) folgende Zahlen:

V	4	8	16	32	64
α_D für $l = 2{,}35$ dm	+ 13,70	6,85	3,42	1,70	0,85°
$[M]_D$	+ 548	548	546	544	544
Mol. Leitfähigkeit μ	—	70,58	79,45	87,63	94,20

Hydrolyse ist bei diesem Salze, wie Hädrich [2]) aus der Aenderungsweise des Leitvermögens nachgewiesen hat, ebenfalls vorhanden, jedoch nur in schwachem Grade. Eine Erklärung für die geringe Veränderlichkeit der Molecularrotation fehlt noch.

62. **b) Bildung oder Zerfall von Molecül-Aggregaten einfacher Zusammensetzung.** — Bekanntlich haben die Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrier- und Siedepunktsmethode erkennen lassen, dass manche sowohl flüssige wie feste Körper in gewissen Flüssigkeiten gelöst, als einfache Molecüle, in anderen als Doppelmolecüle vorhanden sind [z. B. Essigsäure in Aether $= C_2H_4O_2$, in Benzol $(C_2H_4O_2)_2$ u. s. w.]. Man hat daher geprüft, ob etwa der Einfluss, welchen verschiedene Lösungsmittel sowie die Concentration auf die specifische Drehung vieler Substanzen ausüben, mit einer Aenderung des Moleculargewichtes der letzteren im Zusammenhange steht. Ueber diese Frage liegen bis jetzt hauptsächlich nachstehende Untersuchungen vor:

Freundler [3]) hat eine Anzahl tetrasubstituirter Weinsäureester, deren Drehung im reinen Zustande bekannt war, in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst ($c = 5$ bis 6), und die specifische Rotation sowie das Moleculargewicht ermittelt. Für diese Körper glaubt er folgende Regeln aufstellen zu können:

1. In Lösungsmitteln, welche die ursprüngliche Drehung der Ester nur wenig oder gar nicht ändern, zeigen die letzteren das normale Moleculargewicht, z. B.:

[1]) Hädrich, a. a. O., S. 494. — [2]) Ders., a. a. O., S. 496. — [3]) Freundler, Ann. chim. phys. [7] 4, 256 (1895).

Lösungsmittel	Active Substanz	Moleculargewicht		Spec. Dreh. $[\alpha]_D$	
		nach der Formel	Beobachtung	in Lösung	ohne Lösungsmittel
Aethylenbromid	Dipropionylweins. Propyl	346	342	+ 5,4°	+ 5,5°
	Dibutyryl „ „	374	363	+ 5,5	+ 5,2
	Divaleryl „ „	402	389	+ 3,6	+ 3,6
	Dicaproyl „ „	430	424	+ 2,4	+ 2,2
	Divaleryl „ Methyl	346	348	— 15,6	— 15,9
Benzol	Isobutylamyloxyd	144	141	+ 1,4	+ 1,3

2. In Lösungsmitteln, welche eine starke Aenderung der ursprünglichen specif. Drehung der Ester bewirken, treten bei der kryoskopischen Bestimmung der Moleculargewichte anomale Zahlen auf, z. B.:

Lösungsmittel	Active Substanz	Moleculargewicht		Spec. Dreh. $[\alpha]_D$	
		nach der Formel	Beobachtung	in Lösung $c = 5$ bis 6	ohne Lösungsmittel
Benzol	Diacetylweinsaures Propyl	318	277	+ 1,2°	+ 13,4°
„	Dipropionyl „ „	346	295	— 3,4	+ 5,6
„	Dibutyryl „ „	374	304	— 1,4	+ 5,2
„	Divaleryl „ „	402	324	— 2,2	+ 3,3
„	Dicaproyl „ „	430	345	— 4,3	+ 2,2
Nitrobenzol	Diacetyl „ Isobutyl	346	318	+ 12,0	+ 17,0
„	Dicaproyl „ Aethyl	402	376	— 5,1	— 3,1
Essigsäure	Dipropionyl „ Isobutyl	374	287	+ 20,2	+ 10,2
Aethylenbromid	Diphenylacetylweins. Aethyl	442	394	+ 19,2	+ 15,2
„	„ „ Propyl	470	406	+ 23,3	+ 20,9
Benzol	„ „ „	470	413	+ 15,7	+ 20,9
Nitrobenzol	„ „ „	470	378	+ 14,6	+ 20,9
Essigsäure	„ „ „	470	377	+ 27,2	+ 20,9

In allen diesen Fällen ist die specifische Rotation der gelösten Substanz bedeutend abweichend von derjenigen der lösungsmittelfreien, und zwar höher oder niedriger, zum Theil auch in der Richtung umgekehrt. Die gefundenen Moleculargewichte sind sämmtlich kleiner als die normalen, was vielleicht auf Dissociation der Verbindungen beruht.

Es wurden von Freundler aber auch Substanzen aufgefunden, deren Moleculargewicht in Lösung bedeutend grösser ist, als das Formelgewicht, und welche zugleich eine starke Aenderung des Drehwerthes aufweisen. Hier könnte die Ursache in Polymerisation liegen.

Auf diese Weise verhalten sich folgende einfache Ester der *d*-Weinsäure:

Lösungsmittel	Active Substanz	Moleculargewicht		Spec. Dreh. $[\alpha]_D$	
		nach der Formel	Beobachtung	in Lösung	ohne Lösungsmittel
Benzol	Weinsaures Methyl	178	411	— 8,8	+ 2,14
„	„ Propyl	234	306	+ 20,1	+ 12,44
Aethylbromid	„ „	234	326	— 0,6	+ 12,44

Die Drehung und das Moleculargewicht des Nicotins in verschiedenen Lösungen ist von Hein[1]) untersucht worden, und zwar unter Anwendung von Concentrationen, bei welchen die Siedepunktsmethode zuverlässige Resultate liefern konnte. Es ergab sich, dass bei Verminderung des Procentgehaltes an Nicotin p auch die specifische Drehung sich verkleinert, jedoch bei mehreren Lösungsmitteln wie Aether, Aceton und Benzol, nur in äusserst geringem Grade, etwas stärker bei Anwendung von Aethyl- und Propylalkohol. Die Moleculargewichte scheinen den Beobachtungen zufolge mit sinkendem p ebenfalls kleine Abnahmen zu erfahren, indessen liegen die Zahlen alle sehr nahe dem normalen Werthe. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Reines Nicotin: $[\alpha]_D^{20} = -164,0^0$. Moleculargewicht = 162.

Lösungsmittel	Abnahme des Procentgehaltes an Nicotin	Entsprech. Abnahme der specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$	Gefundenes Moleculargewicht
Aethylalkohol . .	von 11,4 auf 1,7	von — 141,1° auf 139,0°	167 bis 164
Propylalkohol . .	„ 13,4 „ 2,0	„ — 147,2 „ 144,6	156 „ 152
Aether	„ 19,9 „ 4,6	„ — 162,3 „ 161,8	192 „ 177
Aceton	„ 12,0 „ 2,3	„ — 163,3 „ 162,6	188 „ 172
Benzol	„ 14,4 „ 3,5	„ — 163,8 „ 163,4	175 „ 172

Ein anderes Verhalten bieten dagegen die Lösungen des Nicotins in Wasser. Wie schon §. 56 erwähnt, ändert sich dessen specifische Drehung nur noch zwischen den Grenzen $[\alpha]_D^{20} = -76,84$ und 77,59, wenn der Procentgehalt p von 15,59 auf 1,06 sinkt, und zwar unter Auftreten eines Minimalwerthes bei etwa $p = 9$. Das kryoskopisch bestimmte Moleculargewicht zeigt dagegen nach den bereits im §. 56 angeführten Beobachtungen eine sehr starke Abnahme; es besitzt bei

[1]) J. Hein, Ueber das specif. Drehungsvermögen und das Moleculargewicht des Nicotins in Lösungen. Inaug.-Dissert. Berlin 1896.

$p = 13{,}74$ den Werth 275, welcher allmälig auf die normale Grösse 162 heruntergeht, wenn p weniger als 2 Proc. beträgt. Hier hat also die starke Aenderung des Moleculargewichts durchaus keinen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Substanz.

Drehung und Moleculargewicht in Lösungen verschiedener Concentration sind ferner von P. Frankland u. Pickard [1]) bei folgenden Körpern untersucht worden:

Lösungsmittel	Abnahme des Procentgehaltes an activer Subst.	Entsprechende Aenderung der specifischen Drehung $[\alpha]_D$	Kryoskopisch gefundenes Moleculargewicht
d-Dibenzoylglycerinsaures Methyl $[\alpha]_D^{15} = +26{,}9$; $M = 328$.			
Benzol	34,1 bis 3,0	Zun. von + 40,7 auf 45,7	zwischen 299 und 322
Nitrobenzol . .	28,1 „ 2,4	Abn. „ + 22,0 „ 19,8	„ 305 „ 341
Aethylenbromid	22,3 „ 3,3	Abn. „ + 21,7 „ 19,2	„ 322 „ 359
Essigsäure. . .	18,6 „ 1,7	Zun. „ + 32,4 „ 34,3	„ 305 „ 341
l-Diacetylglycerinsaures Aethyl $[\alpha]_D^{15} = -16{,}31$; $M = 218$.			
Benzol	29,8 bis 5,3	Zun. von — 14,8 auf 17,2	Abn. von 226 auf 209
Essigsäure. . .	25,0 „ 3,4	Zun. „ — 19,4 „ 28,7	Abn. „ 194 „ 136

Bei dem ersteren Ester hat sich bezüglich der Zu- oder Abnahme, welche die specifische Drehung bei sinkender Concentration zeigt, keine damit in bestimmtem Zusammenhange stehende Aenderung des Moleculargewichts nachweisen lassen; für letzteres wurden unregelmässig schwankende Zahlen erhalten, welche alle nicht weit von dem normalen Formelgewicht entfernt sind.

Das diacetylglycerinsaure Aethyl zeigt gelöst in Benzol Zunahme der Drehung, dagegen Abnahme des nahezu normal sich verhaltenden Moleculargewichts. In Essigsäure nimmt ebenfalls die Drehung zu und das Moleculargewicht ab, aber letzteres zeigt Werthe, welche erheblich kleiner sind, als der normale, so dass hier Dissociation stattzufinden scheint.

Bei *l*-Mandelsäureäthylester wurden von Walden [2]) für die specifische Rotation und das Moleculargewicht, letzteres aus der Siedepunktserhöhung bestimmt, nachstehende Resultate erhalten:

Reiner Ester (überschmolzen) $[\alpha]_D = -123{,}1^0$; $M = 180$.

Lösungsmittel	c	$[\alpha]_D$	Gefundenes Moleculargewicht
Aceton	5,81	— 90,6⁰	175,4 (4,21 Subst. auf 100 Thle. Lösungsm.)
„	1,16	— 87,1	
Schwefelkohlenstoff	5,00	— 180,0	189,6 (3,64 „ „ „ „ „)
„	2,50	— 180,0	

[1]) P. Frankland u. Pickard, J. chem. Soc. **69**, 123. — [2]) Walden, Z. phys. Ch. **17**, 705.

Die ursprüngliche specifische Drehung des Esters erfährt somit durch Aceton eine bedeutende Verminderung, durch Schwefelkohlenstoff dagegen eine Erhöhung, trotzdem ist das Moleculargewicht in beiden Lösungen das normale.

Endlich zeigt der α-Mononitrocampher, gelöst in Schwefelkohlenstoff, eine mit wachsender Concentration stark abnehmende, in Alkohol dagegen wenig sich ändernde Drehung. In beiden Flüssigkeiten besitzt die Substanz das gleiche, und zwar normale Moleculargewicht [Pescetta [1])].

Den vorstehenden Beobachtungen zufolge treten somit im Allgemeinen folgende Erscheinungen auf:

1. Aenderung des Drehvermögens bei normal bleibendem Moleculargewicht. (Mandelsaures Aethyl, α-Mononitrocampher, Nicotin in Aethyl- und Propylalkohol.)

2. Aenderung des Moleculargewichts, während die Drehung constant bleibt. (Nicotin in Wasser.)

In diesen zwei Fällen kann selbstverständlich ein Zusammenhang der beiden Grössen nicht stattfinden.

3. Gleichzeitige Aenderung der Drehung und des Moleculargewichts. — Wenn hierbei das Moleculargewicht in Lösung erheblich grösser als das normale ist, so liegt wahrscheinlich die Ursache der modificirten Drehung in einer Polymerisation der Molecüle. (Einfache Weinsäureester.) — Stellt sich das Moleculargewicht kleiner heraus, als das normale, so ist vielleicht die Drehungsänderung durch auftretende Dissociation bedingt. (Diacetylglycerinsaures Aethyl in Essigsäure.)

Ob die Abweichungen von der ursprünglichen specifischen Rotation, welche die von Freundler untersuchten tetrasubstituirten Weinsäureester zeigen, wenn sie in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst werden, mit der gleichzeitig stattfindenden Verminderung des Moleculargewichts im Zusammenhange stehen, lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten.

63. **c) Vorhandensein von vielfach polymerisirten Molecülen** (Krystallmolecülen) **in der Lösung.** — Während es nicht verständlich erscheint, wie durch Association von nur zwei oder wenigen Molecülen deren ursprüngliches Drehungsvermögen sich ändern soll, muss dagegen eine Wirkung eintreten, wenn eine grosse Anzahl von activen Einzelmolecülen sich zu einem Krystallelement vereinigen, welches wiederum asymmetrischen Bau besitzt. In §. 7 ist bereits gezeigt worden, dass diejenigen Körper, welche im gelösten und krystallisirten Zustande activ sind, in der letzteren Form einen Drehwerth besitzen, der sich aus der Wirkung der Einzelmolecüle und der Krystallmolecüle zusammensetzt. Wenn die Annahme gemacht werden darf,

[1]) Pescetta, Gazz. chim. 25, II, 418.

dass wenigstens in concentrirten Lösungen fester activer Stoffe solche complicirte Aggregate vorhanden sind, welche bei fortschreitender Verdünnung immer mehr in normale Molecüle zerfallen, so liessen sich hierdurch die Aenderungen der Rotation erklären.

Die Möglichkeit des Vorkommens solcher Krystallmolecüle in Lösungen ist schon mehrfach ausgesprochen worden, so von Groth [1]), Fock [2]), Bell [3]), Wyrouboff [4]) u. A., jedoch fehlt ein experimenteller Nachweis bis jetzt noch gänzlich. Vielleicht dürften sich aber auf dieselben folgende Erscheinungen zurückführen lassen, welche bei den wässerigen Lösungen der Aepfelsäure und Weinsäure beobachtet werden:

Die gewöhnliche Aepfelsäure zeigt in verdünnten wässerigen Lösungen Linksdrehung, welche sich bei zunehmender Concentration vermindert, und sodann durch einen Inactivitätspunkt in wachsende Rechtsdrehung übergeht (§. 57, S. 177). Der gleiche Vorgang wird auch durch Erniedrigung der Temperatur bewirkt (§. 60, S. 187). — Bei der *d*-Weinsäure geht umgekehrt die Rotation von rechts allmälig in links über, wenn die Concentration eine sehr grosse wird (§. 46, S. 137). — Für jeden der verschiedenen Farbstrahlen tritt der Inactivitätspunkt bei einer anderen Zusammensetzung der Lösung ein (§. 46, S. 138).

Die stattfindenden beträchtlichen Drehungsänderungen lassen sich nun, wie besonders Nasini und Gennari [5]) erörtert haben, nicht erklären: 1. Durch elektrolytische Dissociation, indem diese bei der Aepfelsäure und Weinsäure nach den von Ostwald [6]) ausgeführten Bestimmungen des Leitvermögens erst in sehr verdünnten Lösungen sich bemerkbar macht, bei welchen keine sichere Messungen des Drehungswinkels mehr möglich sind. — 2. Durch einfache Polymerisation, da kryoskopische Versuche mit Aepfelsäurelösungen von der Concentration 9 und 24,5 g das normale Moleculargewicht ergeben haben. — 3. Durch Bildung von Hydraten veränderlicher Zusammensetzung. Solche sind aus den in §. 64, S. 208, angeführten Gründen überhaupt nicht möglich.

Die Erscheinungen würden aber verständlich werden, wenn man annimmt, dass die linksdrehenden Einzelmolecüle der Aepfelsäure bei wachsender Concentration der Lösung sich immer mehr zu rechtsactiven Aggregaten zusammenlagern, oder ferner die rechtsdrehenden Weinsäuremolecüle zu linksdrehenden Gruppen. Demnach müsste schliesslich im wasserfreien Zustande die *l*-Aepfelsäure + Drehung, die *d*-Weinsäure — Drehung besitzen. Bei der ersteren Säure ist dies noch nicht nachgewiesen, wohl aber bei der Weinsäure (S. 137). Dass das Verhalten

[1]) Groth, Physikal. Krystallographie, III. Aufl., 1895, S. 268, §. 37. — [2]) Fock, Einleitung in die chemische Krystallographie 1888, S. 19. — [3]) Louis Bell, Sill. Americ. J. [3] 7, 120. — [4]) Wyrouboff, C. r. **115**, 832. Bull. soc. chim. [3] 9, 214. — [5]) Nasini u. Gennari, Z. phys. Ch. **19**, 113. — [6]) Ostwald, ebend. 3, 370.

wirklich auftreten kann, wenn feste Krystallelemente sich abscheiden, hat sich, wie §. 7, S. 14 erwähnt, beim weinsauren Rubidium gezeigt, indem das in Lösung rechtsdrehende Salz Krystalle liefert, welche als solche Linksdrehung besitzen, und umgekehrt.

Die Annahme, dass in den Lösungen der Aepfelsäure und Weinsäure gleichzeitig Molecülaggregate und Einzelmolecüle vorkommen, welche in ihrer Drehrichtung entgegengesetzt sind, würde erklären: 1. Die anomale Rotationsdispersion der beiden Substanzen (siehe §. 46, S. 135, 137). — 2. Die in gleichem Sinne verlaufende Aenderung des Drehvermögens bei zunehmender Verdünnung, sowie steigender Temperatur (§. 60, S. 190), da man von beiden Einflüssen einen fortschreitenden Zerfall der Aggregate voraussetzen darf. — 3. Die §. 59, S. 183 erwähnte Erscheinung, dass Lösungen von *d*-Weinsäure in Gemengen von Alkohol mit Benzol oder anderen Kohlenwasserstoffen Linksdrehung zeigen, indem diesen letzteren Flüssigkeiten bekanntlich das Vermögen zukommt, die Bildung von Molecülassociationen zu begünstigen.

Ein Nachweis der Aggregate durch die kryoskopische Methode wird nicht möglich sein, da sie in verdünnten Lösungen nicht mehr vorkommen; in solchen zeigt, wie schon §. 20, S. 68, bemerkt, die Weinsäure das normale Moleculargewicht. Die noch weiter gehenden Aenderungen des Drehvermögens, welche die Weinsäure bei grossen Verdünnungen erkennen lässt (§. 55, S. 173), werden ihre Ursache in der nunmehr auftretenden elektrolytischen Dissociation haben.

Wie schliesslich noch zu bemerken ist, haben auch ganz andere Erscheinungen, als die oben erwähnten, schon zu der Ansicht geführt, dass in concentrirten Lösungen Molecülcomplexe vorkommen, die mit zunehmender Verdünnung zerfallen. So erklärt sich nach Hittorf hierdurch das abnorme Verhalten, welches die Cadmiumsalze bei der Elektrolyse zeigen [1]).

64. d) **Verbindungen des activen Körpers mit dem Lösungsmittel. Hydrate.** — Die Veränderlichkeit der specifischen Drehung der Weinsäure bei zunehmender Verdünnung wurde von Biot [2]) durch die Bildung immer wasserreicherer Hydrate zu erklären versucht. Bis jetzt ist es indessen weder bei dieser Substanz, noch bei anderen möglich gewesen, das Vorhandensein solcher Verbindungen mit Bestimmtheit nachzuweisen, denn die auf den osmotischen Druck gegründeten Methoden geben über dieselben bekanntlich keinen Aufschluss. Wie Nernst [3]) gezeigt hat, ist überhaupt eine fortschreitende Bildung oder auch ein Zerfall von Hydraten bei wachsender Verdünnung nicht mög-

1) Siehe H. Jahn, Grundriss der Elektrochemie, Wien 1895, S. 49 und 57. — 2) Biot, Mém. de l'Institut, T. 15 (1838). — 3) Nernst, Z. phys. Ch. **11**, 345. Theoretische Chemie, S. 370.

lich, und zwar aus folgendem Grunde: Wenn eine Molecülgattung A mit n Molecülen einer anderen B (Wasser) die umkehrbare Reaction:

$$A + nB = AB_n$$

eingeht, und es sind:

$$c_1 \qquad c_2 \qquad c$$

die betreffenden Concentrationen, so ist nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz:

$$Kc = c_1 c_2^n.$$

Stellt die Molecülart B das im Ueberschusse vorhandene Lösungsmittel dar, so ist dessen Concentration c_2 im Vergleich zu c_1 und c sehr gross, und sie wird bei der Reaction, gleichgültig in welchem Sinne diese vor sich geht, nur wenig geändert. Somit kann c_2 mit der Constanten K vereinigt werden, und man hat:

$$\frac{c}{c_1} = const.,$$

d. h. bei jeder Concentration muss das Verhältniss der hydratisirten Molecüle zu den nicht hydratisirten das nämliche sein. — Dieser Satz wäre selbstverständlich nicht mehr zutreffend, wenn die Substanz beim Lösen durch Polymerisation oder chemische Umsetzung u. s. w. in mehrere verschiedene Molecülarten A überginge.

Hydrate von einer bestimmten Zusammensetzung entstehen ohne Zweifel beim Lösen gewisser activer Körper in Wasser. So spricht z. B. die bei Nicotin auftretende starke Wärmeentwickelung (15^0 für 24 g Nicotin und 6 g Wasser) für die Bildung eines solchen; ebenso die Erscheinung, dass concentrirte Lösungen beim Erhitzen in die ölig sich abscheidende Base und in Wasser zerfallen. Wie ferner aus den §. 52, S. 160 mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, nimmt die Dichte der Lösungen mit steigender Wassermenge erst zu, erreicht bei dem Verhältniss von 65,9 Thln. Nicotin auf 34,1 Thle. Wasser (entsprechend $C_{10}H_{14}N_2 + 5\,H_2O$) ein Maximum, und nimmt sodann rasch ab. Dieser Verlauf der Dichteänderung drückt sich indessen gar nicht aus in der stetig erfolgenden Abnahme, welche die specifische Drehung zeigt, und es erscheint daher als fraglich, ob die letztere durch das Nicotinhydrat beeinflusst wird.

Auf das Vorhandensein bestimmter Hydrate hat Bremer[1]) die §. 57, S. 177, erwähnte Drehungsänderung der wässerigen Aepfelsäure-Lösungen zurückgeführt, unter der Annahme, dass die Säure an und für sich rechts dreht, während die Hydrate:

$$COOH-CH.OH-CH_2-C(OH)_3$$
$$C(OH)_3-CH.OH-CH_2-C(OH)_3$$

Linksdrehung besitzen sollen.

[1]) Bremer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 162, 336.

Ferner wurde die Erscheinung, dass das Rhamnosehydrat, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, in Wasser und andererseits in gewissen Alkoholen gelöst, entgegengesetztes Drehvermögen zeigt, von Raýman [1]) in der Weise erklärt, dass die Flüssigkeit im ersteren Falle das Hydrat $C_5H_{11}O_4 . CH(OH)_2$ enthalten soll, in den letzteren dagegen Alkoholate:

$$C_5H_{11}O_4 . {}^*CH(OH)(OR),$$

in welchen ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt. Die gefundenen specifischen Drehungen, bezogen auf $C_6H_{12}O_5$, sind folgende:

Wasser	$p =$ 5 bis 40	$[\alpha]_D = +$ 9,2 bis 9,4 [2])
Methylalkohol . . .	$p =$ 19	$[\alpha]_D = -$ 10,59 [3])
Aethylalkohol . . .	$p =$ 6,4; 9,3	$[\alpha]_D = -$ 10,65 [4]); 10,0 [5])
Isobutylalkohol . .	$p =$ 7,3	$[\alpha]_D = -$ 7,3 [6])
Amylalkohol . . .	—	Linksdrehung [7])
Isopropylalkohol . .	—	$[\alpha]_D = +$ 8,67 [8])

Von den linksdrehenden Alkoholrhamnosiden konnte Raýman die Amylverbindung im festen Zustande darstellen. Die Rechtsdrehung der Lösung in Isopropylalkohol erklären Pařicek u. Šulc [9]) dadurch, dass in diesem Falle die Bildung eines Alkoholats nicht eintritt. — Leicht entstehen nach Fischer [10]) die Alkoholglucoside bei Gegenwart von Salzsäure.

Wenn ein activer Körper eine wirkliche chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel eingeht, so wird die auftretende specifische Drehung selbstverständlich eine ganz andere sein, als bei Anwendung indifferenter Flüssigkeiten. Dies wäre z. B. der Fall beim Lösen von Borneol in Chloral oder Bromal. Die Existenz solcher Verbindungen in Lösungen ist mehrfach angenommen worden, z. B. von: Terpentinöl mit Schwefelkohlenstoff [Aignan [11])], weinsaurem Propyl mit Benzol [Freundler [12])], Alkaloiden mit Alkohol und Benzol [Wyrouboff [13])], jedoch sind dieselben nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

65. **e) Hydrolyse.** Dieser bei Salzen schwacher Säuren oder Basen auftretende Vorgang scheint, wie schon §. 61, S. 197 bemerkt, in gewissen Fällen die Drehung zu beeinflussen, jedoch fehlen zahlenmässige Nachweise. Wahrscheinlich ist die Wirkung gering, da

[1]) Raýman, B. 21, 2050. — [2]) Raýman u. Kruis, Bull. soc. chim. [2] 48, 632. Schnelle u. Tollens, L. A. 271, 62. Jacobi, L. A. 272, 175. Die Lösung des Hydrats in Wasser zeigt anfänglich Linksdrehung, nach einiger Zeit tritt constante Rechtsdrehung ein. — [3]) Raýman, a. a. O. — [4]) Raýman, a. a. O. — [5]) Jacobi, a. a. O. — [6]) Raýman, a. a. O. — [7]) Raýman, a. a. O. — [8]) Pařizek u. Šulc, B. 26, 1411. — [9]) Pařicek und Šulc, a. a. O. Šulc, B. 27, 594. — [10]) Fischer, B. 26, 2400. — [11]) Aignan, Pouv. rot. Thèse. 1893, p. 24. — [12]) Freundler, Bull. soc. chim. [3] 9, 683. — [13]) Wyrouboff, Journ. de Phys. [3] 2, 180. Ann. chim. phys. [7] 1, 1.

bekanntlich bei den meisten Salzen nur ein kleiner Antheil der hydrolytischen Spaltung unterliegt [Shields [1]), Bredig [2])].

66. f) **Kleine Aenderungen im atomistischen Gleichgewicht des activen Molecüls.** — Die Modification, welche das Drehvermögen fast aller Körper durch die Gegenwart der Lösungsmittel erleidet, kann in vielen Fällen durchaus nicht auf eine der bis dahin genannten Ursachen zurückgeführt werden. Dahin gehört z. B. die Zunahme der Drehung des Rohrzuckers bei wachsender Verdünnung mit Wasser, wobei zwischen den Grenzen $q = 35$ bis 95 sich $[\alpha]_D$ von 65,6 auf 66,6° erhöht (§. 54, S. 171); ferner die Vermehrung der specifischen Rotation des Linksterpentinöls $[\alpha]_D = -37{,}0$ durch Zusatz von Alkohol, Benzol oder Essigsäure, welche Flüssigkeiten schliesslich die Maximalwerthe $[\alpha]_D = -38{,}8$, 39,8 und 40,7 hervorbringen (§. 52, S. 154, 165). Obgleich in diesen Fällen, sowie in manchen anderen, die Zu- oder Abnahme des Drehvermögens nur gering ist, kann sie doch mit Bestimmtheit verfolgt werden.

Erscheinungen solcher Art lassen sich vielleicht, wie schon in der ersten Auflage dieses Werkes bemerkt worden war, durch die Vorstellung erklären, dass, wenn zwischen die Molecüle einer activen Substanz (Terpentinöl) andere Molecüle (Alkohol) treten, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersteren hervorgebracht wird, und zwar in der Weise, dass in jedem Molecül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen sich etwas ändert. Dies wird in um so stärkerem Grade der Fall sein, je grösser die Zahl der inactiven Theilchen ist. Zu dieser Ansicht über mögliche kleine Verschiebungen des atomistischen Gleichgewichts, welche die Existenz des Molecüls noch nicht gefährden, haben bekanntlich auch schon Vorgänge anderer Art geführt [3]).

E. Specifische Drehung complicirter Systeme.

67. Lösungen eines activen Körpers in zwei inactiven Flüssigkeiten. — Ist die Veränderlichkeit der specifischen Rotation des Körpers durch jedes der beiden Lösungsmittel allein durch die Constanten der Gleichungen:

$$\text{(I)} \qquad \begin{aligned} [\alpha]_1 &= a + b_1 q + c_1 q^2 \\ [\alpha]_2 &= a + b_2 q + c_2 q^2 \end{aligned}$$

festgestellt, wobei a nahe übereinstimmend sein muss, so wird sich die Wirkung eines Gemenges ergeben aus:

$$\text{(II)} \qquad [\alpha] = a + (b_1 P_1 + b_2 P_2) q + (c_1 P_1 + c_2 P_2) q^2,$$

1) Shields, Z. phys. Ch. 12, 167. — 2) Bredig, Z. phys. Ch. 13, 322. — 3) Siehe z. B. van't Hoff, Études de dynamique chimique, 1884, p. 41.

wenn 100 Gew.-Thle. der Lösung der activen Substanz q Thle. inactives Flüssigkeitsgemisch enthalten, und 1 Gew.-Thl. des letzteren aus P_1 und P_2 Thle. der Componenten besteht.

Diese Formel wird jedoch nur dann Gültigkeit haben, wenn die beiden Flüssigkeiten sich unter geringer Aenderung des Volumens und somit ihrer physikalischen Beschaffenheit mischen, indem anderenfalls eine Modification der Wirkungen derselben auf den activen Körper vorauszusetzen ist.

Eine Prüfung dieser Verhältnisse wurde von Rimbach[1]) an Lösungen von Campher in Gemengen von Essigäther und Benzol vorgenommen. Für den Einfluss der einzelnen Flüssigkeiten ergab sich:

Campher in Essigäther: $[\alpha]_D^{20} = 56,54 - 0,0907\,q + 0,000\,401\,q^2$

" " Benzol: $[\alpha]_D^{20} = 55,99 - 0,1847\,q + 0,000\,269\,q^2$

Sodann sind für eine Anzahl verschiedener Lösungen folgende specifische Drehungen beobachtet worden, welche in Parallele gestellt sind mit den nach Formel (II) berechneten Werthen. In den letzteren wurde $a = 56,265$ gesetzt:

Mischung q	Essigäther P_1	Benzol P_2	$[\alpha]_D^{20}$ Beobachtung	$[\alpha]_D^{20}$ Rechnung	Rech.-Beob.
49,94	0,7509	0,2491	+ 51,76°	51,49°	— 0,27
64,98	"	"	50,86	50,41	— 0,45
90,00	"	"	49,63	48,97	— 0,66
46,21	0,5050	0,4950	50,88	50,66	— 0,22
64,96	"	"	49,35	48,77	— 0,58
79,70	"	"	48,06	47,46	— 0,60
89,49	"	"	47,32	46,67	— 0,65
40,16	0,2569	0,7431	50,35	50,31	— 0,04
50,13	"	"	49,14	48,98	— 0,16
65,18	"	"	47,41	47,09	— 0,32
80,00	"	"	45,89	45,36	— 0,53
89,69	"	"	44,86	44,30	— 0,56

Bei diesen Mischungen ist somit die berechnete specifische Drehung stets etwas kleiner als die beobachtete erhalten worden, und zwar wächst die Differenz mit steigender Verdünnung der Lösung.

Eine zweite von Rimbach mit Lösungen von Rechts-Terpentinöl in Gemengen aus Alkohol und Eisessig angestellte Versuchsreihe ergab sehr kleine, und zwar sowohl positive wie negative Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung.

[1]) Rimbach, Z. phys. Ch. 9, 698.

Während bei den obigen Beispielen die durch die Mischung erzeugte specifische Drehung zwischen den durch die Componenten bewirkten liegt, hat sich in anderen Fällen herausgestellt, dass die erstere auch erheblich höher sein kann. Es zeigt sich dann bei einem gewissen Mischungsverhältniss der beiden Flüssigkeiten ein Maximum der Rotation. Beobachtungen dieser Art sind folgende:

Cinchonidin giebt nach Hesse [1]) bei der Concentration $c = 2$:

gelöst in Alkohol von 97 Vol.-Proc.	$[\alpha]_D =$	— 106,9
„ „ Chloroform	„	— 83,9
„ „ Alkohol-Chloroform (1 : 2)	„	— 108,9

Für wasserfreies Cinchonidinnitrat und -chlorhydrat erhielt Oudemans [2]) die Zahlen:

Lösungsmittel:		Nitrat $c = 1{,}855$	Chlorhydrat $c = 1{,}722$
Wasser	$[\alpha]_D =$	— 99,9	— 99,9
Absoluter Alkohol	„	— 103,2	— 104,6
80 Gew.-Proc. Alkohol + 20 Gew.-Proc. Wasser	„	— 127,0	— 128,7
89 „ „ + 11 „ „	„	— 119,0	— 119,6

Chinidinchlorhydrat zeigt nach Oudemans bei der Concentration 1,89 an wasserfreiem Salz:

gelöst in Wasser	$[\alpha]_D =$	+ 190,8
„ „ absolutem Alkohol	„	199,4
„ „ Alkohol von 90,5 Gew.-Proc.	„	213,0

Bei Lösungen von Chininchlorhydrat (mit $2\,H_2O$) in Gemengen von Alkohol und Wasser hat Hesse [3]) die Aenderung der specifischen Drehung mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit verfolgt, und zwar unter Anwendung der constanten Concentration $c = 2$. Aus den nachstehenden Angaben, bei welchen g den Alkoholgehalt der Lösungsmittel nach Volumprocenten bezeichnet, ergiebt sich, dass für $g = 60$ das Maximum der Drehung eintritt:

$g =$	0	20	40	50	60	70	80	85	90	97
$[\alpha]_D =$	— 138,8	166,6	182,8	187,5	187,8	182,3	174,8	168,3	160,8	143,9

Ferner hat Oudemans [4]) folgende Beobachtungen über die specifische Rotation des Cinchonins in Mischungen aus Chloroform und Alkohol mitgetheilt:

	1	2	3	4	5	6
Chloroform	100,00	99,66	98,74	94,48	86,95	82,26
Alkohol	0	0,34	1,26	5,52	13,05	17,74
$[\alpha]_D =$	+ 212,0	216,3	226,4	236,6	237,0	234,7

	7	8	9	10	11
Chloroform	65,00	44,29	27,54	17,02	0,00
Alkohol	35,00	55,71	72,46	82,96	100,00
$[\alpha]_D =$	229,5	226,6	227,6	227,8	228,0

[1]) Hesse, L. A. **176**, 219. — [2]) Oudemans, L. A. **182**, 49, 50. — [3]) Hesse, L. A. **176**, 210. — [4]) Oudemans, L. A. **166**, 71.

Hier tritt wieder ein Maximum auf, welches, wie durch graphische Interpolation gefunden wurde, bei der Mischung mit 10 Proc. Alkohol liegt. Ferner zeigt sich, dass man in einer alkoholischen Lösung von Cinchonin ungefähr die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen kann, ohne dass dadurch eine erhebliche Aenderung der specifischen Drehung erfolgt, während, wenn umgekehrt in einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $^1/_{300}$ des letzteren durch Alkohol ersetzt wird, dadurch schon eine Erhöhung um 4^0 eintritt.

68. Mischungen von zwei flüssigen activen Substanzen. — Besteht das Gemenge aus:

p_1 Gew.-Thln. des einen Körpers mit der specifischen Drehung $[\alpha]_1$,
p_2 „ „ anderen „ „ „ „ „ $[\alpha]_2$,
so wird man als specifische Rotation der Mischung $[\alpha]_m$ haben:

$$[\alpha]_m = \frac{p_1 [\alpha]_1 + p_2 [\alpha]_2}{p_1 + p_2},$$

vorausgesetzt, dass die beiden Körper sich nicht in ihrem Drehungsvermögen beeinflussen. Findet dagegen eine Einwirkung statt, so muss die berechnete specifische Rotation von der beobachteten mehr oder minder stark abweichen.

Eine Prüfung dieser Verhältnisse ist von Hammerschmidt[1]) mit folgenden Substanzen vorgenommen worden:

Mischungen von rechts- und linksdrehendem Terpentinöl:

Mischung Nr.	In 100 Thln. Mischung		Beobachtete Drehung der Mischung $[\alpha]_D^{20}$	Berechnete specifische Drehung	Differenz Rech.-Beob.
	rechtsdreh. Oel	linksdreh. Oel			
	100	—	$+17,39^0$	—	
I	79,25	20,75	+ 6,40	$+ 6,41^0$	+ 0,01
II	60,40	39,60	— 3,54	— 3,55	+ 0,01
III	40,82	59,18	— 13,90	— 13,91	+ 0,01
IV	20,23	79,77	— 24,82	— 28,80	— 0,02
	—	100	— 35,50	—	

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die specifischen Drehungen von Gemengen solcher gleichartiger activer Substanzen, wie zweier Terpentinöle, genau der obigen Mischungsformel entsprechen. — Ferner lässt sich durch Rechnung finden, dass ein Gemenge von 67,13 Gew.-Thln. des rechtsdrehenden Oeles mit 32,87 Thln. des linksdrehenden optisch inactiv sein müsste.

[1]) Hammerschmidt, Ueber das specifische Drehungsvermögen von Gemengen optisch activer Substanzen. Inaug.-Dissert. Rostock 1889.

69. Lösungen von zwei activen Körpern in einer inactiven Flüssigkeit.

Die Mischung soll in 100 Gew.-Thln. enthalten:

A_1 Procente der ersten activen Substanz,
A_2 „ „ zweiten „ „
F „ „ inactiven Flüssigkeit,

und es sei die Aenderung, welche das Lösungsmittel auf die specifische Drehung des ersten activen Körpers ausübt, gegeben durch:

$$[\alpha]_1 = a_1 + b_1 p + c_1 p^2, \tag{I}$$

sowie diejenige auf die zweite active Verbindung durch:

$$[\alpha]_2 = a_2 + b_2 p + c_2 p^2, \tag{II}$$

in welchen Formeln p den Procentgehalt jeder einzelnen Lösung an activer Substanz bezeichnet.

Dann wird zu setzen sein:

in Gleichung (I) für p der Werth $\frac{100\,A_1}{A_1 + F}$,

„ „ (II) „ p „ „ $\frac{100\,A_2}{A_2 + F}$.

Mittelst der so erhaltenen specifischen Rotationen $[\alpha]_1$ und $[\alpha]_2$ folgt dann für die Mischung:

$$[\alpha]_m = \frac{A_1[\alpha]_1 + A_2[\alpha]_2}{A_1 + A_2},$$

wogegen der aus dem beobachteten Drehungswinkel α_m abgeleitete Werth ist:

$$[\alpha]_m = \frac{100\,\alpha_m}{l\,.\,d\,(A_1 + A_2)}.$$

Um die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung beurtheilen zu können, ist es vorzuziehen, statt der specifischen Rotationen die directen Ablenkungswinkel zu vergleichen, wobei sich zeigt, ob die Versuchsfehler überstiegen werden oder nicht. Der berechnete Drehungswinkel ergiebt sich aus der Gleichsetzung der beiden letzten Ausdrücke zu:

$$\alpha_m = \frac{A_1[\alpha]_1 + A_2[\alpha]_2}{100}\,l\,.\,d.$$

Die obigen Verhältnisse lassen sich an Versuchen prüfen, welche Hammerschmidt[1]) über die Drehung von wässerigen Lösungen, welche Rohrzucker und Traubenzucker enthielten, angestellt hat. Die folgende Tabelle enthält zunächst die Beobachtungselemente und sodann in der unteren Hälfte die Rechnungen, wobei zur Ab-

[1]) Hammerschmidt, a. a. O.

leitung des specifischen Rotationsvermögens der beiden Zuckerarten nachstehende, von Tollens gegebene Interpolationsformeln benutzt wurden:

Rohrzucker . . . $[\alpha]_D = 66,386 + 0,015035\,p - 0,0003986\,p^2$
Traubenzucker . . $[\alpha]_D = 52,500 + 0,018796\,p - 0,0005168\,p^2$

Lösung Nr.	In 100 Gew.-Thln. Lösung Rohrzucker A_1	Traubenzucker A_2	Wasser F	Specifisches Gewicht der Lösung d	Beobachteter Drehungswinkel für $l = 1,9992$ dm α_m	Specifische Drehung $[\alpha]_m$ Strahl D
1	5,049	19,490	75,461	1,09996	30,14°	55,83°
2	9,814	14,851	75,335	1,10104	31,81	58,56
3	14,655	9,863	75,482	1,10073	33,06	61,28
4	19,517	4,892	75,591	1,10054	34,25	63,78
5	19,558	4,855	75,587	1,10056	34,30	63,85

Lösung Nr.	Rohrzucker $\frac{100\,A_1}{A_1 + F}$	Traubenzucker $\frac{100\,A_2}{A_2 + F}$	Rohrzucker $[\alpha]_1$ Strahl D	Traubenzucker $[\alpha]_2$ Strahl D	Berechneter Drehungswinkel α_m Strahl D	α_m Rech.-Beob.
1	6,271	20,526	66,464°	53,104°	30,14°	0,00°
2	11,526	16,467	66,506	52,950	31,68	— 0,13
3	16,259	11,557	66,525	52,786	32,91	— 0,15
4	20.521	6,078	66,527	52,633	34,23	— 0,02
5	20,556	6,035	66,527	52,632	34,25	— 0,05

Aus der geringen Abweichung der berechneten Ablenkungswinkel von den beobachteten geht hervor, dass Rohrzucker und Traubenzucker sich gegenseitig in ihrem Drehungsvermögen nicht wesentlich beeinflussen.

Eine ebenso nahe Uebereinstimmung ergiebt sich bei wässerigen Lösungen von Gemengen aus Rohrzucker und Raffinose (Meletriose). Die specifische Drehung beider Substanzen, namentlich der letzteren, ist von der Wassermenge wenig abhängig und man kann als constante Werthe annehmen für:

Rohrzucker. $[\alpha]_D = + \ 66,5$
Raffinose $[\alpha]_D = + 104,5$

In solchen Fällen lassen sich dann in die obige Mischungsformel statt der Gewichtsprocente A_1 und A_2 die Concentrationen c_1 und c_2, d. h. die in 100 ccm Lösung enthaltene Anzahl Gramme beider Substanzen einsetzen, wonach:

$$[\alpha]_m = \frac{c_1 [\alpha]_1 + c_2 [\alpha]_2}{c_1 + c_2} \quad \text{und} \quad \alpha_m = \frac{c_1 [\alpha]_1 + c_2 [\alpha]_2}{100} \cdot l.$$

Aus Versuchen von Creydt[1]) ergaben sich folgende Resultate:

100 ccm Lösung enthalten		Drehungswinkel α_m für die Rohrlänge $l = 2$ dm			Specifische Drehung $[\alpha]_m$		
Rohrzucker c_1	Raffinose c_2	beobacht. Strahl *D*	berechn.	Rech.-Beob.	beobacht. Strahl *D*	berechn.	Rech.-Beob.
16 g	4 g	+ 29,61	+ 29,64	+ 0,03	+ 74,02	+ 74,10	+ 0,08
17 „	3 „	28,92	28,88	— 0,04	72,29	72,20	— 0,09
18 „	2 „	28,11	28,12	+ 0,01	70,28	70,30	+ 0,02
19 „	1 „	27,37	27,37	0,00	68,43	68,43	0,00

Etwas grössere Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung erhielt Hammerschmidt[2]) bei Mischungen von *d*-Campher und *l*-Santonin, gelöst in Chloroform.

70. Zusatz inactiver Körper zu der Lösung einer activen Substanz. — Je nach der Natur der beiden Stoffe beruhen die auftretenden Erhöhungen oder Erniedrigungen des Drehvermögens auf Aenderungen des chemischen Gleichgewichtes, des Dissociationsgrades, oder auf dem Entstehen von Verbindungen. Die meisten der in diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf die Weinsäure und Aepfelsäure, sowie ferner auf die Zuckerarten. Von denselben mögen hier folgende besprochen werden:

A. Weinsäure und Aepfelsäure.

a) Einfluss von Alkalisalzen auf die Drehung der Tartrate. — Eine von Long[3]) angestellte Versuchsreihe bezieht sich auf Kaliumnatriumtartrat, $KNa.C_4H_4O_6 + 4H_2O$, dessen specifische Drehung sich innerhalb der Concentrationen $c = 5$ bis 45 wenig ändert, und zu $[\alpha]_D^{20} = 22{,}10$ gesetzt werden kann. Es wurden 20 g Seignettesalz nebst 5, 10, 15, 20 g verschiedener Alkalisalze zu 100 ccm gelöst, und die Abweichungen Δ von dem Werthe 22,10 ermittelt. Dieselben fielen theils positiv, theils negativ aus, und vergrösserten sich stets mit zunehmender Salzmenge. In der folgenden Tabelle sind die Resultate mitgetheilt, welche mit 5 und 20 g Salz (oder einer anderen in Klammern angegebenen Quantität) erhalten worden sind:

[1]) Z. Ver. f. Rübenz.-Ind. 1887, S. 153. — [2]) Hammerschmidt, a. a. O., S. 22. — [3]) Long, Sill. Americ. J. [3] 36, 351 (1888).

Zunahme von 22,10 um Δ			Abnahme von 22,10 um Δ		
bewirken	Salzmenge 5 g	Salzmenge 20 g	bewirken	Salzmenge 5 g	Salzmenge 20 g
	Δ	Δ		Δ	Δ
KCl	0,62	1,33	NaCl	0,30	2,35
KBr	0,62	1,01	NaBr	0,21	1,00
KJ	0,19	0,85	$NaNO_3$	0,38	1,03
KNO_3	0,36	1,37	Na_2SO_4	0,43	1,60
K_2SO_4	0,50	0,63 (10)	$Na_2HPO_4 + 12$ aq	0,19	0,52
KSCN	0,38	0,73	$NaH_2PO_2 +$ aq .	0,20	1,78
$K.C_2H_3O_2$	0,42	1,02	$Na_2S_2O_3 + 5$ aq .	0,24	1,19
$K_2C_2O_4 +$ aq . .	0,47	—	$NaC_2H_3O_2 + 3$ aq	0,15	0,98
—			$Na_2B_4O_7 + 10$ aq	—	0,28 (10)
NH_4Cl	0,48	1,00	Na_2WO_4	—	1,41 (10)
NH_4Br	0,37	0,63 (15)	—		
$NH_4.SCN$	—	0,49 (10)	LiCl	1,67(6,75)	—
$(NH_4)_2C_2O_4 +$ aq	0,41	—	$TlSO_4$	3,43	—

Die specifische Drehung des Kaliumnatriumtartrats wird hiernach in den angewandten concentrirten Lösungen durch Kalium- und Ammoniumsalze erhöht, während dagegen die Natriumsalze, sowie auch Lithiumchlorid und Thalliumsulfat eine Erniedrigung hervorbringen. Die Ursache dieses entgegengesetzten Verhaltens ist nicht aufgeklärt, ebenso liegen keine Untersuchungen darüber vor, ob dasselbe auch noch für verdünnte Lösungen zutrifft. Am stärksten ist der Einfluss von Thalliumsulfat.

Auch das neutrale Kaliumtartrat erleidet, wie Schütt[1]) gefunden hat, durch Zusatz von Chlorkalium eine geringe Erhöhung, durch Chlornatrium dagegen Erniedrigung seines Drehvermögens. Es wurden folgende Mischungen hergestellt, und die Polarisation P derselben mit Hülfe eines Halbschattensaccharimeters mit Ventzke'scher Scala in einem 2 dm-Rohr bestimmt. Daraus sind weiter die specifischen Drehungen $[\alpha]_D$ berechnet worden[2]):

In 100 ccm Lösung	P	Diff.	$[\alpha]_D$	Diff.
40 g Tartrat + 8 g KCl	66,8	1,0	28,89	0,43
40 „ „	65,8	3,0	28,46	1,30
40 „ „ + 8 g NaCl	62,8		27,16	
30 g Tartrat + 14 g KCl	49,9	1,2	28,78	0,70
30 „ „	48,7	4,0	28,08	2,30
30 „ „ + 14 g NaCl	44,7		25,78	

1) Schütt, B. 21, 2586. — 2) Unter der Annahme, dass 1° Ventzke (Strahl j) = 0,346 Kreisgrade (Strahl D) ist.

In 100 ccm Lösung	P	Diff.	$[\alpha]_D$	Diff.
20 g Tartrat + 22 g KCl	33,3		28,80	
20 „ „	31,8	1,5	27,51	1,29
20 „ „ + 22 g NaCl	27,5	4,3	23,79	3,72
10 g Tartrat + 25 g KCl	16,7		28,89	
10 „ „	15,6	1,1	26,99	1,90
10 „ „ + 25 g NaCl	13,2	2,4	22,84	4,15

Die Wirkung ist somit, je nach dem Mischungsverhältniss, verschieden. Schütt hat auf dieses ungleiche Verhalten von Chlorkalium und Chlornatrium eine Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges der beiden Salze gegründet. Siehe Theil V.

Eine geringe Erniedrigung der Drehung des Natriumtartrats bei Zusatz von Natriumnitrat ist ferner von Th. Thomsen [1]) beobachtet worden.

Die specifische Drehung des Brechweinsteins ($K.SbO.C_4H_4O_6 . {}^1/_2 H_2O$) $c = 5 . [\alpha]_D^{20} = +141,27$ wird nach Long [2]) durch Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze vermindert, und zwar um so erheblicher, je mehr von diesen Körpern zugesetzt wird. Die Abnahme ist für KCl, KBr, KNO_3, $NaCl$, $NaNO_3$, NH_4Cl, NH_4NO_3 nur schwach, dagegen bedeutend für Natriumacetat, sowie Natriumphosphat und Natriumcarbonat, wenn diese letzteren in Mengen zugefügt werden, welche noch keinen Niederschlag erzeugen. So erniedrigen 10 g Acetat die oben angegebene Drehung auf 123,59, und kleine Mengen Soda sogar auf 55,8. Die Wirkung dieser Salze beruht nach Long darauf, dass der Brechweinstein theilweise in Alkalitartrate und in Verbindungen, welche SbO, K und Essigsäure, Phosphorsäure oder Kohlensäure enthalten, zersetzt wird.

b) *Einwirkung von Borsäure auf die Drehung der Weinsäure.* — Die starke Erhöhung der Activität, welche hierbei stattfindet, wurde zuerst von Biot [3]) 1837 beobachtet, und sodann einer ausführlichen Untersuchung [4]) unterworfen. Um die Vorgänge zu verfolgen, welche bei gleichzeitigem Vorhandensein von Borsäure und Wasser auftreten, wies er zunächst nach, dass durch jeden dieser Körper allein die Drehung der Weinsäure sich vermehrt, also 1. beim Schmelzen der Säure mit steigenden Mengen von Borsäure zu Gläsern, 2. beim Lösen derselben in zunehmenden Quantitäten Wasser. Wird nun eine wässerige Weinsäurelösung mit Borsäure versetzt, so hängt die beobachtete specifische Rotation von folgenden zwei Umständen ab:

a) Von dem Verhältniss zwischen Weinsäure und Borsäure. Die

[1]) Thomsen, J. pr. Ch. [2] 34, 83. — [2]) Long, Sill. Americ. J. [3] 38, 264; 40, 275. — [3]) Biot, Mém. de l'Acad. 16, 229. — [4]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 11, 82 (1844); 29, 341, 430 (1850); 59, 229 (1860).

letztere wirkt verstärkend, indem Borweinsäure [1]) entsteht, welche mit höherem Drehungsvermögen begabt ist. Wird das Verhältniss von Weinsäure und Wasser constant gehalten, so lässt sich die Vermehrung, welche die specifische Rotation der ersteren bei Zusatz verschiedener Mengen Borsäure β erfährt, durch die Formel:

$$[\alpha] = A + \frac{B\beta}{C + \beta}$$

ausdrücken, deren drei Constanten $A\,B\,C$ aus einer Anzahl von Versuchen zu berechnen sind.

b) Von der Menge Wasser. Dasselbe wirkt einerseits als solches erhöhend auf die Rotation der Weinsäure, andererseits veranlasst es hydrolytische Zerlegung der Borweinsäure und dadurch eine Abnahme des Drehvermögens. Die Versuche ergaben, dass, so lange eine Mischung auf 1 Thl. Weinsäure weniger als 0,088 Thle. Borsäure enthält, die Rotation bei Zusatz von steigenden Wassermengen sich immer mehr erhöht. Ist das Verhältniss zwischen Weinsäure und Borsäure gerade 1 : 0,088, so bleibt die specifische Drehung bei jeder Verdünnung die nämliche, weil dann in Folge der fortschreitenden Hydrolyse der Borweinsäure die Activität in demselben Grade geschwächt wird, als sie sich durch den Einfluss der vermehrten Wassermenge auf die freie Weinsäure verstärkt. Enthält endlich die Mischung auf 1 Thl. Weinsäure mehr als 0,088 Thle. Borsäure, so überwiegt die erstere Wirkung, und die Rotation sinkt bei steigendem Wasserzusatz. Im Allgemeinen lassen sich in diesen Fällen die Veränderungen durch die Formel: $[\alpha] = A + Bq$ darstellen, worin q die Wassermenge in 100 Gew.-Thln. Mischung bezeichnet. Variirt man alle drei Bestandtheile, so ergiebt sich für bestimmte Gewichtsverhältnisse ein Maximum der Drehung. Die Abhandlungen Biot's über diesen Gegenstand enthalten ein umfangreiches Zahlenmaterial, welches für rothes Licht von ungefähr der Wellenlänge 635 $\mu\mu$ gilt.

In Bezug auf den Strahl D, für welchen noch wenige Beobachtungen vorliegen, ergiebt sich die Grösse des Einflusses der Borsäure auf die specif. Drehung der Weinsäure aus folgenden Zahlen [Koch [2])]:

In 100 ccm Lösung		Mol.-Verhältniss		$[\alpha]_D$ der Weinsäure	
Weinsäure	Borsäure	Weinsäure	Borsäure	mit Borsäure	ohne Borsäure
32,13 g	3,32 g	4	1	+ 29,80°	+ 10,86°
29,11 „	4,01 „	3	1	34,09	11,25
24,51 „	5,06 „	2	1	39,58	11,85
16,63 „	6,87 „	1	1	43,44	12,88

[1]) Mono- oder Diborylweinsäure. Im festen Zustande nicht darstellbar (Duve, J. B. 1869, S. 540). Dubrunfaut (C. r. 42, 112) hatte die Bildung der Verbindung $H_3BO_3 + 2\,C_4H_6O_6$ angenommen. — [2]) P. Koch, Einwirkung weinsaurer Verbindungen auf polarisirtes Licht. Inaug.-Diss., Tübingen 1869.

Durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer grossen Anzahl verschiedener Mischungen von Weinsäure, Borsäure und Wasser hat Magnanini [1]) ebenfalls das Entstehen einer stark leitenden Borweinsäureverbindung und die hydrolytische Spaltung derselben bei steigender Wassermenge nachweisen können.

Ueber die Drehung der Alkaliboryltartrate siehe §. 61, S. 200.

Auch andere Oxysäuren zeigen, wie Magnanini [2]) fand, bei Zusatz von Borsäure eine Vermehrung ihrer elektrischen Leitfähigkeit, wie die Milchsäure, Glycerinsäure, Oxybuttersäure und Aepfelsäure. Es ist daher bei denselben gleichzeitig eine Steigerung ihrer optischen Activität zu erwarten, was hinsichtlich der Aepfelsäure bereits von Pasteur [3]) beobachtet worden ist.

c) *Einwirkung von molybdänsauren und wolframsauren Alkalien auf Weinsäure.* — Hierüber sind von Gernez umfangreiche Beobachtungen angestellt worden, welche sich auf folgende Salze erstrecken:

Natriummolybdat . . .	$Na_2MoO_4 + 2\,aq$	[C. r. 104, 783]
Lithiummolybdat . . .	Li_2MoO_4	[C. r. 108, 942]
Magnesiummolybdat . .	$MgMoO_4$	[C. r. 108, 942]
Ammoniummolybdat . .	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,aq$	[C. r. 105, 803]
Kaliumwolframat . . .	K_2WO_4	[C. r. 106, 1529]
Natriumwolframat . . .	$Na_2WO_4 + 2\,aq$	[C. r. 106, 1527]

Zu den Versuchen wurden Lösungen benutzt, welche in 100 ccm stets 2,5 g Weinsäure und steigende Mengen der Salze enthielten, die letzteren in molecularen Verhältnissen zu 1 Mol. Weinsäure. Gernez giebt bloss die in einer Röhre von 1,057 dm Länge beobachteten Drehungswinkel an. Die nachstehende Tabelle enthält die vollständigen Versuchszahlen für Ammoniummolybdat, und sodann in der letzten Columne die specifische Drehung (von Dr. Berndt berechnet), welche der Weinsäure in den verschiedenen Lösungen zukommt:

Ammoniummolybdat:

Mol. Salz auf 1 Mol. Weinsäure in $^1/_{128}$ Mol.	g Salz auf 2,5 g Weinsäure	α_D^{17} für $l = 1{,}057$ dm	$[\alpha]_D^{17}$
0	0	0° 21′	+ 13,2°
1	0,161	1 2	39,0
2	0,322	1 41	63,6
3	0,482	2 21	88,9
4	0,644	2 57	112
6	0,965	4 5	154

[1]) Magnanini, Z. ph. Ch. 6, 67. Gazz. chim. 20, 453; 21, II, 134. — [2]) Magnanini, Gazz. chim. 21, II, 215. B. 24, III, 894. — [3]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 59, 243.

Ammoniummolybdat:

Mol. Salz auf 1 Mol. Weinsäure in $^1/_{128}$ Mol.	g Salz auf 2,5 g Weinsäure	α_D^{17} für $l = 1,057$ dm	$[\alpha]_D^{17}$
8	1,288	5° 3′	+191°
12	1,931	6 52	260
16	2,575	8 49	334
24	3,863	13 22	506
32 = $^1/_4$	5,150	17 38	667
40	6,438	19 50	750
42,66 = $^1/_3$	6,866	20 39*	781*
48	7,725	20 36	780
56	9,013	20 35	779
64 = $^1/_2$	10,300	19 47	749
96	15,450	17 28	661
128 = 1	20,600	16 44	633
192 = $1^1/_2$	30,900	16 33	626

Für die übrigen Salze hat Dr. Berndt aus den Angaben von Gernez folgende specifische Drehungen der Weinsäure berechnet:

Zugesetztes Salz in $^1/_{12}$ Mol. auf 1 Mol. Weins.	Wolframsaures		Molybdänsaures		
	Kalium $[\alpha]_D^{16}$	Natrium $[\alpha]_D^{16}$	Natrium $[\alpha]_D^{17}$	Lithium $[\alpha]_D^{16}$	Magnesium $[\alpha]_D^{16}$
0	14,0°	14,0°	13,2°	14,0°	14,0°
$^1/_2$ = $^1/_{24}$ Mol.	28,4	27,6	31,4	25,3	23,4
1 = $^1/_{12}$ „	41,6	40,5	51,1	38,6	33,3
2 = $^1/_6$ „	69,3	65,6	89,7	62,4	53,3
3 = $^1/_4$ „	95,4	91,6	128	87,7	72,2
4 = $^1/_3$ „	119	117	167	112	91,5
5	143	141	206	137	110
6 = $^1/_2$ „	169	164	243	162	129
7	196	185	288	186	149
8	223	207	334	209	169
9	252	228	383	235	189
10	281	247	435	255	209
11	308	264	479	277	229
12 = 1 „	327*	277*	517*	299	248
13	318	271	—	330	272
14	—	—	513	358	294
15	270	241	512	383	318
16	—	—	—	413	343
17	—	—	—	438	368
18	241	222	505	462	394
21	—	210	—	483	463
24 = 2 „	211	199	498	484*	523*
36 = 3 „	—	170	482	468	509
48 = 4 „	—	154	473	457	495
60 = 5 „	—	140	455	450	478

Es zeigt sich also, dass die specifische Drehung der Weinsäure mit steigender Menge der Salze bis zu einem Maximum wächst, worauf dann Verminderung eintritt, welche bei den Wolframaten stark, bei den Molybdaten gering ist. Die Maximalpunkte entsprechen bestimmten einfachen Molecularverhältnissen zwischen Weinsäure und den Salzen, nämlich:

$3\,C_4H_6O_6 : 1\,(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,aq$
1 „ $: 1\,K_2WO_4$
1 „ $: 1\,Na_2WO_4 + 2\,aq$
1 „ $: 1\,Na_2MoO_4 + 2\,aq$
1 „ $: 2\,Li_2MoO_4$
1 „ $: 2\,MgMoO_4$.

Die ungemein starke Erhöhung des Drehvermögens der Weinsäure, welche z. B. bei dem durch Ammoniummolybdat bewirkten Maximalpunkte nahezu das 60fache des ursprünglichen Werthes beträgt, ist ohne Zweifel der Entstehung complexer Säuren zuzuschreiben. Dass die Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure mit Oxalsäure derartige Verbindungen einzugehen vermag, hat bereits Rosenheim [1]) nachgewiesen.

d) Einwirkung von molybdänsauren und wolframsauren Alkalien auf gewöhnliche Aepfelsäure. — Die hierüber vorhandenen Untersuchungen rühren ebenfalls sämmtlich von Gernez her. Dieselben betreffen zunächst das Verhalten von:

Ammoniummolybdat . . .	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,aq$	[C. r. 109, 151]
Natriummolybdat	$Na_2MoO_4 + 2\,aq$	[C. r. 109, 769]

Es wurden 1,1166 g Aepfelsäure nebst steigenden Salzmengen P zu 12 ccm gelöst, und der Drehungswinkel α_D in einer Röhre von 1,057 dm Länge bei der Temperatur 17° bestimmt [2]). In die nachfolgende Tabelle sind nicht sämmtliche von Gernez geprüften Lösungen, sondern nur die mit den beigefügten Nummern versehenen aufgenommen worden; in der vierten Columne ist eine von Dr. Berndt ausgeführte Berechnung der specifischen Drehungen der Aepfelsäure zugegeben:

[1]) Rosenheim, Z. f. anorg. Ch. 4, 352. B. 26, II, 1191. — [2]) Gernez hat die Winkel in Graden und Minuten angegeben.

Ammoniummolybdat					Natriummolybdat				
Nr. der Lösung	g Salz P	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	Z	Nr. der Lösung	g Salz P	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	Z
1	0	— 0,20°	— 2,0°		1	0	— 0,20°	— 2,0°	
2	0,013	— 0,40	— 4,1		3	0,084	— 1,12	— 11,4	
4	0,054	— 0,97	— 9,9		5	0,336	— 3,72	— 37,8	
5	0,107	— 1,70	— 17,3		6	0,504	— 5,48	— 55,7	
6	0,191	— 2,75	— 28,0		7	0,672	— 7,25	— 73,7	
8	0,282	— 3,82	— 38,8		9	1,008 = 1/2 Mol.	— 9,07	— 92,1	M_1
10	0,429	— 4,95	— 50,3		10	1,176	— 5,20	— 52,9	
14	0,572 = 1/18 Mol.	— 5,32	— 54,1	M_1	11	1,344	— 1,52	— 15,5	
16	0,644	— 4,93	— 50,1		12	1,513	+ 3,02	+ 30,7	U_1
18	0,736	— 4,17	— 42,4		14	1,848	+ 11,03	+ 112,2	
20	0,792	— 3,40	— 34,6		15	2,017 = 1 „	+ 14,02	+ 142,5	M_2
22	0,936	— 1,00	— 10,2		17	2,353	+ 8,68	+ 88,2	
23	0,966	— 0,42	— 4,3		19	2,689	+ 2,62	+ 26,6	
24	1,030 = 1/10 „	+ 0,83	+ 8,4	U	20	2,857	+ 0,32	+ 3,3	
26	1,144	+ 3,23	+ 32,8		21	3,025 = 1,5 „	— 0,83	— 8,4	U_2
28	1,288	+ 7,20	+ 73,2		24	3,529 = 1,75 „	— 1,55	— 15,8	M_3
29	1,395	+ 10,35	+ 105,3		26	3,865	— 1,00	— 10,2	
32	1,717 = 1/6 „	+ 20,92	+ 212,7		27	4,033 = 2 „	— 0,50	— 5,1	
36	2,146	+ 36,22	+ 368,2		28	4,201	0,00	0,0	U_3
40	2,575 = 1/4 „	+ 52,47	+ 533,5		30	4,538	+ 0,87	+ 8,8	
43	3,863	+ 72,00	+ 731,9		32	5,042	+ 2,27	+ 19,3	
46	5,150 = 1/2 „	+ 72,80	+ 740,1	M_2	36	5,546	+ 3,95	+ 40,2	
48	6,008	+ 72,33	+ 735,3		39	7,058	+ 7,17	+ 72,9	
49	6,438	+ 72,00	+ 731,9		41	8,067 = 4 „	+ 10,25	+ 104,2	

Die Verhältnisse sind hiernach bei der Aepfelsäure viel complicirter, als bei der Weinsäure, indem, wie die in der Tabelle unter Z angegebenen Zeichen ersehen lassen, nicht nur mehrere Maximalpunkte (M), sondern auch Umkehrungen der Drehrichtung (U) auftreten: Wachsende Mengen des Ammoniummolybdats erzeugen erst Zunahme der ursprünglichen Linksdrehung bis zu einem Maximum, sodann Abnahme der Linksdrehung und Uebergang in Rechtsdrehung, welche in sehr starkem Grade ansteigt, zuletzt aber sich wieder vermindert. Bei Natriummolybdat hat man dreimaliges Auftreten von inactiven Concentrationen und drei Maximalpunkte, von welchen zwei auf Seite der Linksdrehung, eine auf Seite der Rechtsdrehung liegt. Die diesen Aenderungen entsprechende Curve besitzt also Zickzackform. Endlich lässt sich noch bemerken, dass die charakteristischen Punkte M und U mehrfach mit Concentrationen zusammenfallen, bei welchen ein bestimmtes Molecularverhältniss zwischen Aepfelsäure und dem Salze vorhanden ist.

Weitere Versuche von Gernez erstrecken sich auf die Wirkung folgender Salze auf die Drehung der Aepfelsäure:

Wolframsaures	Kalium	K_2WO_4	[C. r. 110, 1365]
„	Natrium	Na_2WO_4	
Molybdänsaures	Lithium	Li_2MoO_4	[C. r. 110, 529]
„	Magnesium	$MgMoO_4$	
„	Kaliumnatrium	$K_2Na_4Mo_3O_{12} + 14\,aq$	[C. r. 111, 792]
Saures molybdänsaures Natrium		$Na_6Mo_7O_{24} + 22\,aq$	
Phosphormolybdänsaures	Kalium	$K_8P_2Mo_5O_{24}$	[C. r. 112, 226]
„	Natrium	$Na_6P_2Mo_5O_{23} + 14\,aq$	
„	Ammonium	$(NH_4)_6P_2Mo_5O_{23}$	

Die in diesen Fällen auftretenden Verhältnisse sind im Allgemeinen die gleichen, wie bei Ammonium- und Natriummolybdat.

B. Zuckerarten.

a) Aenderung der Drehung des Rohrzuckers durch Alkalien und Salze. — Wie vielfache, besonders in Hinsicht auf Saccharimetrie angestellte Versuche ergeben haben, bewirken folgende Körper sämmtlich eine Verminderung des Drehvermögens:

Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle
Chloride, Nitrate, Sulfate, Carbonate, Phosphate, Acetate und Citrate } der Alkalimetalle
Borax
Magnesiumsulfat
Chloride der Erdalkalimetalle.

Die Wirkung dieser Stoffe vermehrt sich mit steigendem Zusatz derselben, und zwar wird die specifische Drehung des Zuckers von $[\alpha]_D = +66{,}7$ bis gegen 60 heruntergedrückt [1]).

Ueber das Verhalten der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle haben eingehende Versuche von Farnsteiner [2]) folgende specifische Drehungen $[\alpha]_D$ ergeben:

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung der Beobachtungen findet sich in E. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1895, S. 673 bis 681. — [2]) Farnsteiner, B. 23, II, 3570.

	1 Thl. Rohrzucker und			
	Theile Salz	Theile Wasser		
		3	5	10
Ohne Salz		66,60°	66,67°	66,75°
KCl	1,083	63,55	64,55	—
NaCl	1,004	62,47	63,80	—
LiCl	1,008	61,57	63,18	—
$BaCl_2$	1,030	65,95	66,10	66,35
$SrCl_2$	1,096	64,12	65,00	65,85
$CaCl_2$	0,996	63,52	64,42	—
$MgCl_2$	1,230	62,17	63,70	65,30

Die Wirkung der Salze wird hiernach mit steigender Verdünnung schwächer. Ferner lässt sich ersehen, dass die Verminderungen des Drehvermögens, welche nahezu gleiche Salzmengen hervorbringen, um so grösser sind, je kleiner das Moleculargewicht des Chlorids ist.

Borax bringt, wie die anderen Alkalisalze, eine Abnahme der specifischen Drehung des Rohrzuckers hervor. Müntz [1]) erhielt, als er eine Lösung von 10 g Zucker in 100 ccm mit steigenden Mengen Borax versetzte, folgende Werthe:

Borax =	0	0,5	1	2	3	4	5	7,5 g
$[\alpha]_D$ =	66,7	65,9	65,0	63,5	62,5	61,6	61,1	60,5°

Der Einfluss vermehrten Salzzusatzes ist in den meisten Fällen nur bis zu einer niedrigen Grenze verfolgt worden. Umfangreichere, von Farnsteiner [2]) ausgeführte Versuche liegen bezüglich des Chlorcalciums vor, und diese haben gezeigt, dass auf die anfängliche Abnahme der Drehung später eine Zunahme erfolgt, wenn der Salzgehalt einen gewissen Betrag überschritten hat. Zu einer Lösung von 1 Thl. Zucker in 8,643 Thln. Wasser wurden folgende Mengen Chlorcalcium gesetzt:

Nr. d. Lösung:	1	2	3	4	5	
$CaCl_2$:	0	0,955	1,719	2,753	2,998	Thle.
$[\alpha]_D^{17,5}$:	66,74	65,41	64,50	63,50	63,41	
Nr. d. Lösung:	6	7	8	9	10	
$CaCl_2$:	3,646	4,195	5,356	5,676	5,987	Thle.
$[\alpha]_D^{17,5}$:	63,23*	63,45	65,66	66,35	67,88	

[1]) Müntz, Z. Ver. f. Rübenz.-Ind. 26, 735. — [2]) Farnsteiner, B. 23, S. 3572.

Das Minimum (*) der Drehung tritt hiernach bei Lösung Nr. 6 auf. In Lösung Nr. 10 besitzt der Zucker ein höheres Drehvermögen als ohne Salzzusatz.

Auch bei Ammoniak ist beobachtet worden, dass dasselbe im concentrirten Zustande (mit 16 und 24 Proc. NH_3) die Drehung des Zuckers erhöht, während es in verdünnter Form eine sehr geringe oder vielleicht gar keine Abnahme hervorbringt [Ost[1])].

b) Dextrose und Chlorcalcium. — Hier zeigt sich die Erscheinung, dass das Drehvermögen durch Salzzusatz vergrössert wird. Rimbach[2]) erhielt folgende Werthe für $[\alpha]_D$:

Gehalt der angewandten $CaCl_2$-Lösung	Dextrose in 100 Gew.-Thln. Gesammtlösung			
	30	20	10	5
0	55,0°	55,4°	55,8°	56,1°
10,02 Proc.	55,6	55,5	54,8	54,9
19,94 „	60,7	60,5	60,1	60,4

Die Lösungen mit 10 und 5 Proc. Dextrose lassen bei der geringeren Chlorcalciummenge erst eine Erniedrigung des Drehvermögens erkennen.

c) Einwirkung von Borax auf die Körper der Mannitgruppe. — Während, wie oben erwähnt, das Drehvermögen des Rohrzuckers durch Borax Verminderung erfährt, zeigen dagegen die Alkohole der Glucosen Zunahme. Die Erscheinung wurde zuerst von Vignon beim Mannit beobachtet, später fand E. Fischer das gleiche Verhalten bei den von ihm neu hergestellten Pentiten, Hexiten u. s. w. Manche von diesen Verbindungen lassen, obgleich sie ihrer Constitution nach activ sein müssen und auch keine Racemkörper darstellen, in reiner wässeriger Lösung doch entweder gar kein oder nur ein äusserst geringes Drehvermögen erkennen; dasselbe kann aber hervorgerufen werden, wenn man der Flüssigkeit Borax zufügt. Die Grösse der hierbei auftretenden specifischen Rotationen[3]) ist aus folgenden Beobachtungen ersichtlich:

[1]) Ost, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 9, 41. — [2]) Rimbach, Z. ph. Ch. 9, 707. — [3]) Die in der Tabelle angeführten specifischen Drehungen finden sich meist in den betreffenden Originalabhandlungen nicht, sondern wurden aus den in diesen vorkommenden Angaben berechnet.

	Ohne Borax $[\alpha]_D$	Mit Borax. In 100 ccm Lösung			Beobachter
		Zucker	Borax	$[\alpha]_D$	
l-Arabit	0	10,38	7,3 [4]	— 4,8°	Fischer [5])
d-Mannit	0 [— 0,25] [1])	10	12,8	+ 22,5	Vignon [6])
d- „	„	3	7,4	+ 28,3	Fischer [7])
l- „	„	3	7,4	— 28,3	„
d-Sorbit	0 [— 2,04] [2])	9,06	7,3	+ 1,5	v. Lippmann [8])
d- „	„	9,06	7,3	+ 1,4	Fischer u. Stahel [9])
l- „	„	9,06	7,3	— 1,4	„ „
d-Talit	+ 2,3	10	7,3	— 5,5 ca.	Fischer [10])
α-Mannoheptit (Perseït) . . .	— 1,22 [3])	8	7,3	+ 4,8	Fischer und Passmore [11])
α-Glucooctit . . .	+ 2,0	10,53	10	+ 6,0	Fischer [12])
β-Methylgalactosid	0	10	10	+ 2,6	„ [13])

An dem gewöhnlichen *d*-Mannit, gelöst in Wasser, konnten Vignon [14]), Müntz und Aubin [15]) u. A. keine Activität wahrnehmen, dagegen beobachtete Bouchardat [16]) unter Anwendung einer Röhre von 3 m Länge, gefüllt mit Lösung von der Concentration $c = 15$, mittelst eines Halbschattenapparates und Natriumlicht den Drehungswinkel $\alpha_D = -1^0\,8'$, woraus $[\alpha]_D = -0{,}25^0$. — Unter solchen Verhältnissen dürften wahrscheinlich auch die anderen Körper der Mannitgruppe in wässeriger Lösung Rotationsvermögen erkennen lassen.

Die chemische Wirkung des Borax auf die Körper der Mannitgruppe beruht nicht auf dem Entstehen einfacher Additionsproducte. Es ist bekannt, dass nicht nur jene Zuckerarten, sondern auch die Glycosen, wie Traubenzucker, Galactose, Fructose, selbst Glycol und Glycerin bei Zusatz von Borax, welcher an und für sich alkalische Reaction besitzt, stark saure Lösungen geben, und zwar ist dies auch noch der Fall, wenn Natriumbicarbonat (aber nicht Soda) beigefügt wird [Dunstan [17]), Klein [18]), Lambert [19]), Donath [20]), Jehn [21])].

[1]) Bouchardat, C. r. **80**, 120; J. B. 1875, S. 145. — [2]) Gernez, C. r. **113**, 1031. — [3]) Ders., C. r. **114**, 480. — [4]) Gehalt einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Boraxlösung. — [5]) Fischer, B. **24**, 538. — [6]) Vignon, C. r. **77**, 1191 (1873); Ann. chim. phys. [5] **2**, 440 (1874). — [7]) Fischer, B. **23**, 385. — [8]) v. Lippmann, B. **25**, 3220. — [9]) Fischer u. Stahel, B. **24**, 2144. — [10]) Fischer, B. **27**, 1528. — [11]) Fischer u. Passmore, B. **23**, 2232. — [12]) Fischer, L. A. **270**, 99. — [13]) Ders., B. **28**, 1155. — [14]) Vignon, a. a. O. — [15]) Müntz u. Aubin, Ann. chim. phys. [5] **10**, 533. — [16]) Bouchardat, C. r. **80**, 120. — [17]) Dunstan, B. **16**, 2504, Ref. — [18]) Klein, C. r. **99**, 144; Bull. soc. chim. [2] **29**, 198, 357. Es soll das Baryumsalz: $(C_6H_{12}O_5)_2BaO \cdot 2\,B_2O_3$, sich herstellen lassen. — [19]) Lambert, C. r. **108**, 1016. — [20]) Donath, Chemiker-Zeitung **17**, 1826. — [21]) Jehn, Arch. Pharm. **25**, 250; **26**, 495.

Es scheinen, wie bei den Oxysäuren (Weinsäure), borhaltige Körper von Säurecharakter zu entstehen, welche zufolge Reaction von zwei Hydroxylgruppen auf 1 Mol. Borsäure den ringförmigen Complex

$$\begin{matrix} C-O \\ | \\ C-O \end{matrix} \!\!> B-O-H$$

enthalten [van't Hoff[1]]. Wird zu Mannit freie Borsäure gesetzt, so vereinigen sich diese im Verhältniss von 1 : 3 Mol., wie Magnanini[2]) aus der Messung des elektrischen Leitvermögens der Lösungen abgeleitet hat.

Die constitutionsinactiven Zucker lassen auch bei Zusatz von Borax keine Drehung erkennen, was für Dulcit [Crossley[3]], Xylit [Fischer[4]], Adonit [Fischer[5]] und α-Glucoheptit [Fischer[6]] nachgewiesen wurde.

Auch andere Körper als Borax haben das Vermögen, die Activität des Mannits hervorzurufen. So erzeugen Rechtsdrehung: Arsensäure, neutrales Natriumarsenat [Vignon[7]], wolframsaure Salze [Klein[8]]. Linksdrehung: Alkalien, Alkalicarbonate, saures Natriumarsenat, alkalische Erden (Vignon).

d) Einwirkung von saurem Natrium- und Ammoniummolybdat auf Mannit, Sorbit, α-Mannoheptit (Perseït) *und Rhamnose* (Isodulcit). — Was zunächst die drei erstgenannten Zuckerarten betrifft, welche in reiner wässeriger Lösung sehr schwache Drehung nach links besitzen, so wird diese durch neutrale Molybdate nicht beeinflusst; dagegen bringen freie Molybdänsäure, sowie die sauren Salze derselben starke Rechtsdrehung hervor. Gernez hat die Molybdate:

$$Na_6Mo_7O_{24} + 22\,H_2O \quad \text{und} \quad (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$$

in steigenden Mengen ($^1/_{24}$ bis über $^{30}/_{24}$ des Moleculargewichts auf 1 Mol. der Zuckerart) zugefügt, und gefunden, dass die Rechtsdrehung bis zu einem Maximum sich vermehrt und dann wieder abnimmt. Der grösste Drehwerth tritt bei Mannit, Sorbit und Mannoheptit ein, wenn die Lösung auf 1 Mol. dieser Körper $^{6,75}/_{24} = 0,28$ Mol. des Natrium- oder Ammoniummolybdats enthält. Aus den Angaben von Gernez[9]) berechnen sich folgende specifische Drehungen:

[1]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 113. — [2]) Magnanini, Z. phys. Ch. 6, 66. — [3]) Crossley, B. 25, 2564. — [4]) Fischer, B. 24, 528 (1839). — [5]) Ders., B. 26, 634. — [6]) Ders., L. A. 270, 81. — [7]) Vignon, Ann. chim. phys. (5) 2, 433. — [8]) Klein, C. r. 89, 484. — [9]) Gernez, Mannit, C. r. 112, 1360. In dieser Abhandlung ist das Maximum der Drehung für $^{6,75}/_{12}$ Mol. Salz angegeben, jedoch scheint das halbe Gewicht der obigen Formel genommen worden zu sein. Sorbit, C. r. 113, 1031; Perseït, C. r. 114, 480.

	Zucker in 100 ccm Lösung g	Temp.	Drehung der reinen wässerigen Lösung $[\alpha]_D$	Maximale Drehung bei $^{6,75}/_{24}$ Mol. Salzzusatz Na-Salz $[\alpha]_D$	NH_4-Salz $[\alpha]_D$
d-Mannit . .	3,160	17°	— 0,26°	+ 43,19°	+ 43,19°
d-Sorbit . . .	6,548	17	— 2,04	+ 41,87	+ 41,48
d-Perseït. . .	7,361*	15	— 1,22	+ 48,77	+ 48,90

* übersättigt.

Etwas abweichend ist das Verhalten der Rhamnose[1]). Dieser Körper zeigt sofort nach dem Lösen in Wasser Drehung nach links, sodann nach einigen Stunden constante Rechtsdrehung, welche für $c = 6{,}319$ den Werth $[\alpha]_D^{18} = +\ 9{,}75^0$ annimmt. Letzterer vermehrt sich bei steigendem Zusatz von Natrium- oder Ammoniummolybdat so lange, bis die Mengen dieser Salze wieder $^{6,75}/_{24}$ Mol. auf 1 Mol. Rhamnose beträgt, und bleibt dann bei weiterer Vermehrung unverändert. Die beobachtete constante Maximaldrehung betrug für:

das Natriumsalz $[\alpha]_D^{18} = +\ 22{,}95^0$

„ Ammoniumsalz $[\alpha]_D^{18} = +\ 19{,}91$

Eine genügende Erklärung für das Auftreten der Zahl $^{6,75}/_{24}$ fehlt: Wahrscheinlich tritt, wie bei Borax, das Molybdän in das Zuckermolecül ein.

F. Multirotation.

Bei einer Anzahl von activen Körpern tritt die Erscheinung auf, dass das Drehvermögen einer frisch hergestellten Lösung mit der Zeit entweder eine Zunahme oder eine Abnahme erfährt, bis schliesslich ein constanter Werth erreicht wird. Dieses Verhalten zeigen:

1. eine Reihe von Zuckerarten,
2. gewisse Oxysäuren und deren Lactone,
3. einige andere Substanzen.

I. Multirotation der Zuckerarten.

71. Vorbemerkungen. Im Jahre 1846 hatte Dubrunfaut[2]) die Beobachtung gemacht, dass die Drehung einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten wässerigen Traubenzuckerlösung sich beim Aufbewahren allmälig bis zu einem gewissen Grade vermindert. Das gleiche Verhalten nahm Pasteur[3]) 1850 beim Traubenzucker-Chlornatrium

[1]) Gernez, Rhamnose, C. r. 119, 63. — [2]) Dubrunfaut, C. r. 23, 42. — [3]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 95.

wahr, und stellte dabei fest, dass die anfängliche Drehung ungefähr doppelt so gross ist, als die constante Enddrehung; ein Verhältniss, welches 1855 E. O. Erdmann[1]) und 1856 Dubrunfaut[2]) auch beim reinen Traubenzucker bestätigt fanden. Die hohe Anfangsdrehung wurde demgemäss mit dem Namen Birotation bezeichnet.

Die Erscheinung des Rotationsrückganges wurde von Erdmann auch beim gewöhnlichen Milchzucker beobachtet, und später ist sie namentlich durch Tollens sowie E. Fischer noch bei vielen anderen Zuckerarten aufgefunden worden. Dabei zeigte sich aber, dass das Verhältniss der Anfangsdrehung zur Enddrehung nicht immer 2 : 1 ist, wie bei der Dextrose, sondern sich z. B. beim Milchzucker durch 1,6 : 1, bei der Galactose durch 1,46 : 1, und bei der Xylose durch 4,67 : 1 ausdrückt. Dem zufolge schlugen 1889 Wheeler und Tollens[3]) vor, die frühere Bezeichnung Birotation in Multirotation umzuändern.

Weiter war 1880 von Schmöger[4]) sowie von E. O. Erdmann[5]) beobachtet worden, dass der Milchzucker beim Entwässern in eine Modification übergeht, welche nach dem Wiederauflösen eine allmälige Zunahme des Drehvermögens erkennen lässt, und das gleiche Verhalten fand 1882 Meissl[6]) bei der Maltose. Eine solche zuerst auftretende niedrige Drehung hatte Schmöger als Halbrotation bezeichnet. Von Parcus und Tollens[7]) sind später für die beiden Arten von anfänglich sich zeigender Rotation die Namen Mehrdrehung und Wenigerdrehung eingeführt worden.

Ein weiterer Fortschritt auf diesem Gebiete geschah seit 1895 durch Tanret, welcher fand, dass bei gewissen Zuckerarten ausser den bis dahin bekannten Formen α und β, von welchen die höher drehende α nach dem Lösen in β übergeht, noch eine dritte Modification γ erhalten werden kann, die in Lösung ebenfalls sich allmälig in β umwandelt. Dies ist der Fall bei folgenden Körpern, deren drei Formen bezüglich ihrer specifischen Drehung $[\alpha]_D$ in der Reihenfolge $\alpha > \beta > \gamma$ stehen:

Modification:	α (labil)	β (stabil)	γ (labil)
d-Glucose	$> + 105^0$	$+ 52,5^0$	$< + 22,5^0$
d-Galactose	$> + 135$	$+ 81$	$< + 52$
Milchzucker	$> + 88$	$+ 55$	$< + 36$

Es zeigt demnach hier die Form α die Erscheinung der Mehrdrehung, γ diejenige der Wenigerdrehung, und man hat bei dem Uebergang von α in β Abnahme, von γ in β dagegen Zunahme der Rotation.

[1]) E. O. Erdmann, Jahresb. 1855, S. 671. — [2]) Dubrunfaut, C. r. 42, 228. — [3]) Wheeler und Tollens, L. A. 254, 312. — [4]) Schmöger, B. 13, 1915. — [5]) E. O. Erdmann, B. 13, 2180. — [6]) Meissl, J. pr. Ch. [2] 25, 122. — [7]) Parcus und Tollens, L. A. 257, 161.

Etwas andere Verhältnisse treten bei der Rhamnose auf:

Modification:	α	β	γ
Rhamnose	$< -6^0$	$+9^0$	$> +23^0$

Hier findet bei der Umwandlung von α in β erst Abnahme der Linksdrehung und sodann nach dem Ueberschreiten eines Zeitpunktes der Inactivität Zunahme der Rechtsdrehung statt, während der Uebergang von γ in β von einer Rotationsverminderung begleitet ist.

Die Gewinnung der drei Modificationen obiger Zucker findet sich im §. 72 angegeben.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine labile Modification in die stabile umwandelt, nimmt bei allen Zuckerarten in hohem Grade mit steigender Temperatur zu. Sie erfordert bei gewöhnlicher Temperatur meist eine Zeitdauer von 6 bis 24 Stunden, lässt sich dagegen durch Kochen in wenigen Minuten vollenden. Dieses Verhalten ist zuerst von Dubrunfaut[1]) beim Traubenzucker und Milchzucker beobachtet worden.

Nach dem Lösen einer labilen Zuckermodification in Wasser beginnt sofort die Umwandlung, und es ist daher nicht möglich, die anfängliche Rotation derselben mit Genauigkeit zu ermitteln. Bis man die Prüfung der Flüssigkeit im Polarisationsapparate vornehmen kann, verstreichen stets mehrere Minuten, und man erhält daher stets bei den mehrdrehenden α-Formen einen zu kleinen, bei den wenigerdrehenden γ-Formen dagegen einen zu hohen Werth. Nur für das Endproduct der Umwandlung, die stabile β-Modification, ist eine sichere Bestimmung der specifischen Rotation ausführbar.

72. Uebersicht der multirotirenden Zuckerarten. — Die nachstehenden Beobachtungen sind alle in der Weise vorgenommen worden, dass man die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur (meist 20⁰) vor sich gehen liess. Es wurde zuerst in möglichst kurzer Zeit nach Herstellung der Lösung die Anfangsrotation bestimmt, und später die constante Enddrehung, sowie die Zeit, nach welcher sie ungefähr eingetreten war. Die angegebenen specifischen Drehungen entsprechen stets $[\alpha]_D$, und die Concentration c drückt die Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm Lösung aus[2]).

1. *l-Arabinose*, $C_5H_{10}O_5$ (2 Modif.).

α-Mod. Gewöhnliche krystallisirte Arabinose.

β-Mod. wird durch Fällen einer vorher erhitzten Lösung von α im gleichen Gewichte Wasser mit 20 Thln. absolutem Alkohol erhalten. Im krystallisirten Zustande wenig haltbar und allmälig in α zurückgehend. [Tanret, Bull. soc. chim. (3) **15**, 201.]

[1]) Dubrunfaut, C. r. **23**, 42 (1846). C. r. **42**, 228 (1856). — [2]) Viele auf den Procentgehalt und die Dichte sich beziehende Angaben sind dem entsprechend umgerechnet worden.

Beobachtet für $c = 9{,}73$, $t = 20^0$.

α Anfangsdrehung	nach $6^1/_2$ Min.	$+ 156{,}7^0$	Abnahme	
β Enddrehung	„ $1^1/_2$ St.	$+ 104{,}6$	$52{,}1^0$	

[Parcus u. Tollens, L. A. 257, 174.]

β ($c = 13{,}8$) $+ 105^0$, ($c = 2{,}5$) $+ 104^0$ [Tanret].

2. *l-Xylose*, $C_5H_{10}O_5$ (2 Modif.).

α-Mod. Gewöhnliche Xylose. — β-Mod. bis jetzt nicht rein, sondern gemengt mit α erhalten. Geht im festen Zustande in α zurück:

Beobachtung 1. $c = 10{,}235$, $t = 20^0$.

α Anfangsdrehung	nach 5 Min.	$+ 85{,}9^0$	Abnahme
β Enddrehung	„ 5 St.	$+ 18{,}6$	$67{,}3^0$

[Wheeler u. Tollens, L. A. 254, 311.]

Beobachtung 2. $c = 11{,}07$, $t = 20^0$.

α Anfangsdrehung	nach $4^1/_2$ Min.	$+ 78{,}6^0$	Abnahme
β Enddrehung	„ $2^1/_2$ St.	$+ 19{,}2$	$59{,}4^0$

[Parcus u. Tollens, L. A. 257, 175.]

3. *d-Glucose*, $C_6H_{12}O_6$ (3 Modif.).

α-Mod. Gewöhnlicher, aus Wasser bei mittlerer Temperatur als Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, oder bei 30 bis 35^0 (sowie aus Alkohol) als Anhydrid krystallisirter Traubenzucker. Sofort nach dem Lösen ist, bezogen auf Anhydrid $[\alpha]_D > + 105^0$, dann durch Uebergang in β bis zu $+ 52{,}5$ abnehmend.

β-Mod. bleibt nach dem Eindampfen gelöster α-Glucose meist als amorphe hygroskopische Masse zurück. Wird krystallinisch erhalten, indem man die Verdampfung auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren vornimmt, den bei 98^0 getrockneten Rückstand im halben Gewichte kalten Wasser löst, und eine grosse Menge auf 0^0 abgekühlten Alkohol zusetzt. Oder man schmilzt α-Glucose und fügt nach dem Abkühlen auf 100^0 Krystalle von β-Glucose hinzu. Löst sich bei 19^0 im halben Gewicht Wasser und besitzt die constante Drehung $+ 52{,}5^0$ (berechnet auf $C_6H_{12}O_6$). Liefert beim Verdunsten der wässerigen Lösung wieder α-Glucose, welche aber erst bei der Krystallbildung entsteht, indem die Mutterlauge immer noch die Drehung von β besitzt [1]).

γ-Mod. entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung von α-Glucose abdampft und den Rückstand mehrere Stunden auf 110^0 erhitzt. Die Masse, welche aus β und γ besteht, wird im gleichen Gewicht Wasser gelöst und mit viel absolutem Alkohol versetzt, wobei sich zuerst die γ-Form abscheidet, welche auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol die ersten Fractionen bildet. Bedarf bei 19^0 dreiviertel Theile Wasser zur Lösung, zeigt anfangs die Drehung $+ 22{,}5$ (berechnet auf $C_6H_{12}O_6$), welche in Folge von Uebergang in die β-Modification allmälig bis zu $+ 52{,}5^0$ steigt. [Tanret, C. r. 120, 1060.]

[1]) Nach Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein, B. 28, 3082.

Alle drei Formen geben die gleiche Gefrierpunktserniedrigung:

Uebergang von α in β.

1. $c = 9{,}097$, $t = 20^0$.

α Anfangsdrehung nach $5^1/_2$ Min.	$+ 105{,}2^0$	Abnahme
β Enddrehung „ 6 St.	$+ 52{,}5$	$52{,}7^0$

2. $c = 5{,}526$, $t = 20^0$.

α Anfangsdrehung nach 7 Min.	$+ 104{,}3^0$	Abnahme
β Enddrehung „ 7 St.	$+ 52{,}6$	$51{,}7^0$

[Parcus u. Tollens, L. A. 257, 164.]

Uebergang von γ in β.

γ Anfangsdrehung [Tanret]	$+ 22{,}5^0$	Zunahme
β Enddrehung	$+ 52{,}5$	$30{,}0^0$

4. *d-Glucose-Chlornatrium*, $2\,C_6H_{12}O_6 + NaCl$ (2 Modif.).

$c = 10{,}46$ enthaltend $0{,}90\ C_6H_{12}O_6$.

Anfangsdrehung nach 15 Min. (für $C_6H_{12}O_6$)	$+ 99{,}4^0$	Abnahme
Enddrehung „ 24 St. „	$+ 50{,}3$	$49{,}1^0$

[Trey, Z. phys. Ch. 22, 428.]

5. *d-Glucoseoxim*, $C_6H_{12}O_5 . NOH$ (2 Modif.).

($c = 9{,}648$) Anfangsdrehung nach 15 Min.	$- 5{,}4^0$	Abnahme
Enddrehung „ 18 St.	$- 2{,}2$	$3{,}2^0$

[Jacobi, B. 24, 697.]

6. *d-Glucosephenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_6 . N_2H . C_6H_5$ (2 Modif.).

($c = 10$) Anfangsdrehung nach 10 Min.	$- 15{,}3^0$	Zunahme
Enddrehung „ 12—15 St.	$- 46{,}9$	$31{,}6^0$

[Jacobi, L. A. 272, 173.]

7. *l-Glucose*, $C_6H_{12}O_6$ (2 Modif.).

($c = 4{,}179$) Anfangsdrehung nach 7 Min.	$- 94{,}5^0$	Abnahme
Enddrehung „ 7 St.	$- 51{,}4$	$43{,}1^0$

[E. Fischer, B. 23, 2619.]

8. *d-Galactose*, $C_6H_{12}O_6$ (3 Modif.).

α-Mod. Krystallisirte gewöhnliche Galactose.

β-Mod. wird erhalten, indem man α in $1^1/_2$ bis 2 Thln. Wasser von 100^0 löst, und die Flüssigkeit in das achtfache Volum Alkohol unter Umrühren giesst, wobei krystallinische Abscheidung stattfindet. Die Umwandlung von α in β geht nur in concentrirten Lösungen vollständig vor sich. Löslich in 1,57 Thln. Wasser bei 22^0. Liefert beim Krystallisiren aus Wasser wieder die α-Form.

γ-Mod. soll entstehen, wenn eine Lösung von 12 g α-Galactose in 30 g Wasser mit 0,03 g Natriumphosphat und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und allmälig mit 240 ccm absolutem Alkohol versetzt wird. Nach mehrfacher Wiederholung des Processes liess sich die Drehung des wahrscheinlich noch nicht reinen Productes bis zu $52{,}25^0$ erniedrigen.

Geht in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur binnen zwei Stunden in β über, während α die dreifache Zeit braucht. [Tanret, Bull. soc. chim. (3) **15**, 195.]

Uebergang von α in β.

($c = 10$) α Anfangsdrehung nach 7 Min. . .	$+ 117,4^0$	Abnahme 37,1°
β Enddrehung „ 6 St. . .	$+ 80,3$	

[Parcus u. Tollens, L. A. **257**, 169.]

α Anfangsdrehung [Tanret]	$+ 135,0^0$	Abnahme 53,4°
β Enddrehung „ $+ 85,3$	$+ 81,6$	

Uebergang von γ in β.

γ Anfangsdrehung nach 5 Min. [Tanret]	$+ 52,3^0$	Zunahme 29,3°
β Enddrehung „	$+ 81,6$	

9. *d-Galactoseoxim*, $C_6H_{12}O_5 . NOH$ (2 Modif.).

($c = 5,217$) Anfangsdrehung nach 10 Min. .	$+ 20,6^0$	Abnahme 6,1°
Enddrehung „ 20 St. .	$+ 14,5$	

[Jacobi, B. **24**, 698.]

10. *d-Mannoseoxim*, $C_6H_{12}O_5 . NOH$ (2 Modif.).

($c = 4,875$) Anfangsdrehung nach 10 Min. .	$+ 7,5^0$	Abnahme 4,3°
Enddrehung „ 6 St. .	$+ 3,2$	

[Jacobi, B. **24**, 699.]

11. *d-Fructose*, Lävulose, $C_6H_{12}O_6$.

$c = 10$, $t = 20^0$.

Anfangsdrehung nach 6 Min.	$- 104,0^0$	Abnahme 11,7°
Enddrehung nach 20 bis 25 Min.	$- 92,3$	

[Parcus u. Tollens, L. A. **257**, 166.]

Enddrehung [Jungfleisch u. Grimbert, C. r. **107**, 390.] $- 90,2^0$,
„ [Hönig u. Jesser, Wien. Akad. B. **97**, II, 547.] $- 90,7$.

12. *Rhamnose*, Isodulcit, $C_6H_{12}O_5$; Hydrat, $C_6H_{14}O_6$ (3 Modif.).

α-Mod. Gewöhnliche, aus Wasser krystallisirte Rhamnose. Zeigt als Hydrat in Wasser gelöst die Anfangsdrehung $- 5^0$ bis $- 7^0$ (bezogen auf $C_6H_{12}O_5$), sodann durch Umwandlung in die β-Form Abnahme und nachher Uebergang in wachsende Rechtsdrehung bis zu etwa $+ 10^0$.

β-Mod. Zur Darstellung wird 1 Thl. α-Mod. in $^1/_2$ Thl. kochendem Wasser gelöst und hierauf 5 Thle. absoluter Alkohol nebst 5 Thln. Aether zugefügt. Der zuerst sich abscheidende krystallinische Niederschlag ist α-Rhamnose; man entfernt denselben und fügt eine neue Menge Aether hinzu, wodurch die β-Form ausfällt, welcher aber noch etwas γ-Mod. von geringerem Drehvermögen beigemischt sein kann. Krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Wasser in feinen Nadeln. Nimmt an der feuchten Luft Wasser auf und geht wieder in α über. — Zeigt in wässeriger Lösung constante Rechtsdrehung von $+ 9,1$ bis $10,1$ und

sogar 12,7 (berechnet auf $C_6H_{12}O_6$). [Tanret, Bull. soc. chim. (3) **15**, 202.]

γ-Mod. entsteht aus der β-Rhamnose, wenn man dieselbe erst im Exsiccator trocknet und dann mehrere Stunden auf 90° erhitzt. Geht beim Krystallisiren wieder in die α-Form über. — Zeigt anfangs die Drehung + 22,8, welche durch Umwandlung in die β-Mod. allmälig auf etwa + 10° sinkt. [Tanret, a. a. O.]

Uebergang von α in β.

Hydrat in Wasser gelöst. Berechnet auf $C_6H_{12}O_5$.

1. $c = 10$, $t = 20°$.

α Anfangsdrehung nach $5^1/_2$ Min. bis	— 5°	Ab- u. Zunahme	
β Enddrehung „ 66 „	+ 9,4	14,4°	

[Schnelle u. Tollens, L. A. **271**, 63.]

2. $c = 9{,}08$, gewöhnl. Temp.

α Anfangsdrehung nach 1 Min.	— 5,6°	Ab- u. Zunahme
β Enddrehung „ 1 St.	+ 9,2	14,8°

[Jacobi, L. A. **272**, 176.]

3. $c = 5$ und 10, $t = 13{,}5°$.

α Anfangsdrehung nach $10^1/_2$ Min.	— 7,1°	Ab- u. Zunahme
β Enddrehung „ 1 St.	+ 9,1	16,2°

[Tanret, a. a. O.]

Rhamnoseanhydrid, in Wasser gelöst ($c = 9{,}5$), giebt sofort die constante Drehung + 8,7° (β-Mod.). [Jacobi, L. A. **272**, 177.]

Uebergang von γ in β.

γ Anfangsdrehung	+ 22,8°	Abnahme
β Enddrehung nach $1^1/_2$ St. . . .	+ 10,1	32,9°.

Bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel treten andere Drehungsverhältnisse auf. Jacobi [L. A. **272**, 176] theilt folgende Beobachtungen mit:

1. Hydrat in Alkohol gelöst, $c = 7{,}67$.

Anfangsdrehung nach 15 Min. (für $C_6H_{12}O_5$)	— 12,6°	Abnahme
Enddrehung „ 16 St. „ „	— 10,0	2,6°

2. Anhydrid in Alkohol gelöst, $c = 7{,}5$.

Anfangsdrehung nach 5 Min. (für $C_6H_{12}O_5$)	+ 3,4°	Ab- u. Zu-
Enddrehung „ 24 St. „ „	— 9,0	nahme 12,4°

Ueber die Erklärung der Erscheinung, dass Rhamnosehydrat (sowie das Anhydrid) in alkoholischer Lösung entgegengesetzt dreht, wie in wässeriger, siehe §. 64, S. 209.

13. *Rhamnoseoxim*, $C_6H_{12}O_4 . NOH$ (2 Modif.).

$c = 9{,}863$, gewöhnl. Temp.

Anfangsdrehung nach 10 Min.	+ 6,1°	Zunahme
Enddrehung „ 20 St.	+ 13,6	13,5°

[Jacobi, B. **24**, 698.]

14. *Fucose*, $C_6H_{12}O_5$ (2 Modif.).

$c = 6{,}916$, $t = 20^0$.

Anfangsdrehung nach 11 Min.	$-111{,}8^0$	Abnahme
Enddrehung „ 2 St.	$-77{,}0$	$34{,}8^0$

[Günther u. Tollens, L. A. **271**, 90.]

15. *Rhamnohexose*, $C_7H_{14}O_6$ (2 Modif.).

$c = 10$, $t = 20^0$.

Anfangsdrehung nach ½ St.	$-82{,}9^0$	Abnahme
Enddrehung „ 12 „	$-61{,}4$	$21{,}5^0$

[Fischer u. Piloty, B. **23**, 3102.]

16. *d-Mannoheptose*, $C_7H_{14}O_7$ (2 Modif.).

$c = 10{,}14$, gewöhnl. Temp.

Anfangsdrehung nach 10 Min.	$+85{,}1^0$	Abnahme
Enddrehung „ 24 St.	$+68{,}6$	$16{,}5^0$

[Fischer u. Passmore, B. **23**, 2230.]

17. *α-Glucoheptose*, $C_7H_{14}O_7$ (2 Modif.).

$c < 10$, $t = 20^0$.

Anfangsdrehung nach 15 Min.	$-25{,}0^0$	Abnahme
Enddrehung nach einigen St.	$-19{,}7$	$5{,}3^0$

[Fischer, L. A. **270**, 75.]

18. *α-Glucooctose*, $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$ (2 Modif.).

$c = 6{,}637$, bei 50^0 gelöst und abgekühlt.

Anfangsdrehung	$-61{,}4^0$	Abnahme
Enddrehung nach 6 St.	$-43{,}9$	$17{,}5^0$

[Fischer, L. A. **270**, 97.]

19. *Milchzucker*, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (3 Modif.).

α-Mod. Gewöhnlicher krystallisirter Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Zeigt die Anfangsdrehung + 87 (wasserfrei) und geht in wässeriger Lösung in die β-Form über. Erdmann u. Schmöger [B. **13**, 1922].

β-Mod. bildet sich aus α und γ. Kann durch Versetzen concentrirter, vorher erwärmter Lösungen derselben mit der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols in Krystallen $C_{12}H_{22}O_{11} + \frac{1}{2}H_2O$ erhalten werden. Tanret [Bull. soc. chim. (3) **13**, 625]. Besitzt die constante Drehung 55,3, bezogen auf $C_{12}H_{22}O_{11}$.

γ-Mod. entsteht 1. beim raschen Eindampfen einer Lösung von 2 bis 3 g α-Milchzucker in 10 ccm Wasser in einem Platinschälchen auf dem Wasserbade, und Trocknen des Rückstandes bei 98^0 bis zum vollständigen Verlust des Krystallwassers, Schmöger [B. **13**, 1915, 2130; **14**, 2121]; — 2. wenn eine gewöhnliche Milchzuckerlösung in einem Metallgefäss schnell eingekocht wird, wobei fast plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einer porösen, aus kleinen wasserfreien Milchzuckerkrystallen bestehenden Masse erstarrt. Erdmann [B. **13**, 2180]. — Kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in reinen

wasserfreien Krystallen erhalten werden. Tanret. — Drehung anfangs $+ 36,2^0$, dann bis zu derjenigen der β-Mod. sich vergrössernd.

Alle drei Formen geben die gleiche Gefrierpunktserniedrigung. Tanret.

Wird gepulverter gewöhnlicher Milchzucker bei 130^0 entwässert, so zeigt der Rückstand wieder die Rotationserscheinungen der α-Modification.

Uebergang von α in β.

	Berechnet auf $C_{12}H_{24}O_{12}$	Berechnet auf $C_{12}H_{22}O_{11}$	
1. $c = 7,5$ (Hydrat), $t = 20^0$.			
α Anfangsdrehung nach 4 Min.	$+ 84,0^0$	$+ 88,4^0$	Abnahme
β Enddrehung „ 6 St.	$+ 52,5$	$+ 55,3$	$33,1^0$
[Schmöger, B. 13, 1931.]			
2. $c = 4,841$ (Hydrat), $t = 20^0$.			
α Anfangsdrehung nach 8 Min.	$+ 82,9^0$	$+ 87,3^0$	Abnahme
β Enddrehung „ 24 St.	$+ 52,5$	$+ 55,3$	$32,0^0$
[Parcus u. Tollens, L. A. 257, 170.]			

Uebergang von γ in β.

$c = 7,07$; $7,72$; gewöhnl. Temp.			
γ Anfangsdrehung	$+ 34,4^0$	$+ 36,2^0$	Zunahme
β Enddrehung nach 24 St.	$+ 52,45$	$+ 55,2$	$19,0^0$
[Schmöger, B. 13, 1918.]			

20. *Maltose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (2 Mod.); Hydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

	für $C_{12}H_{22}O_{11}$	
1. $c = 14$ bis 19 (Anhydrid), $t = 15^0$.		
Anfangsdrehung nach 4 Min.	$+ 122,0$ bis $124,8^0$	Zunahme
Enddrehung „ 12 St.	$+ 138,3$	$13,5^0$
[Meissl, J. pr. Ch. (2) 25, 122.]		
2. $c = 9,2$ bis 9,8 (Anhydrid), $t = 20^0$.		
Anfangsdrehung nach 6 bis 12 Min. . .	$+ 118,8$ bis $121,0^0$	Zunahme
Enddrehung „ 5 „ 9 St. . .	$+ 136,8$ „ $137,0$	$17,0^0$
[Parcus u. Tollens, L. A. 257, 172.]		

Das Nichtauftreten der Multirotation ist u. a. nachgewiesen bei Inosit, Sorbin, Lävosin, Aethylglucosid, Methyl- und Aethylgalactosid, Benzylarabinosid, und den Phenylhydrazonen der Galactose und Rhamnose.

73. Zeitlicher Verlauf des Rotationsrückganges. — Urech[1]) hat zuerst gezeigt, dass die Wilhelmy'sche Geschwindigkeitsformel für Reactionen ersten Grades:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)$$

[1]) Urech, B. 16, II, 2270 (1883); 17, I, 1547; 18, II, 3059.

auch den Verlauf der Drehungsabnahme des Milchzuckers und Traubenzuckers ausdrückt. Neue sorgfältige Untersuchungen betreffend Dextrose sind sodann von Levy [1]) und von Trey [2]) angestellt worden. In Berücksichtigung des Umstandes, dass die Anfangsdrehung niemals eine sicher bestimmbare Grösse ist, hat dabei der erstere die zur Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten c gewöhnlich benutzte Formel:

$$\text{(I)} \qquad C = \frac{1}{t} \cdot log \left(\frac{A}{A - x}\right)$$

umgestaltet in:

$$\text{(II)} \qquad C = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot log \left(\frac{\beta_1 - \varphi}{\beta_2 - \varphi}\right),$$

worin $\beta_1 \beta_2$ die den Zeiten $t_1 t_2$ entsprechenden Drehungen und φ die constante Enddrehung bezeichnet [3]).

Als Beispiel möge folgende Versuchsreihe von Levy [4]) angeführt werden:

Wässerige Dextroseanhydridlösung vom Procentgehalt 3,502, $d_4^{20} = 1{,}0114$, Temperatur 20,5 bis 20,9°.

Zeit nach der Lösung in Minuten	Beobachteter Drehungswinkel $l = 8$ dm	$t_2 - t_1$	Temperatur	Constante C, Formel II
$t_1 = 25$	$\beta_1 = 27{,}865^0$	0	20,9°	
$t_2 = 30$	$\beta_2 = 27{,}060$	5	20,9	0,00649
„ = 35	„ = 26,159	10	20,9	..719
„ = 40	„ = 25,637	15	20,8	..644
„ = 45	„ = 24,927	20	20,7	..662
„ = 50	„ = 24,369	25	20,6	..652
„ = 55	„ = 23,895	30	20,5	..636
„ = 60	„ = 23,166	35	20,5	..677
„ = 65	„ = 22,797	40	20,5	..656
„ = 70	„ = 22,171	45	20,5	..687
„ = 75	„ = 21,837	50	20,5	..674
„ = 80	„ = 21,470	55	20,5	..671
„ = 85	„ = 21,088	60	20,5	..675
24 Stunden	$\varphi = 16{,}692$	—	Mittel:	0,00662

Aus 15 bei Temperaturen von stets nahezu 20° angestellten Versuchsreihen fand Levy, dass innerhalb des Dextrosegehaltes von 1 bis 5 Proc. die Constante C unabhängig von der Concentration ist. Mit

[1]) Levy, Z. phys. Ch. **17**, 301 (1895). — [2]) Trey, Z. phys. Ch. **18**, 193; **22**, 424. — [3]) Die nämliche Formel ist schon früher auch von P. Th. Müller: C. r. **118**, 425 (1894) abgeleitet worden. — [4]) A. a. O., S. 307.

steigender Temperatur nimmt der Werth zu, und zwar ergab sich im Mittel:

bei ca. 20,10° . . . $c = 0{,}00610$,
„ „ 20,25 . . . $c = 0{,}00637$.

Einfluss zugesetzter Körper auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.

Der zeitliche Verlauf der Rotationsabnahme wässeriger Dextroselösungen wird bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Stoffe, wie Säuren, Alkalien, Salze, theils mehr oder weniger beschleunigt, theils verzögert, und zwar hat die Wirkungsweise dieser Körper den Charakter einer katalytischen. Vielfache Versuche von Levy sowie von Trey haben folgende Thatsachen ergeben:

a) Beschleunigend wirkende Stoffe.

1. *Säuren.* Der Einfluss derselben wurde zuerst von Erdmann[1]) bei Milchzucker beobachtet. Nach Levy[2]) nimmt bei Dextrose die Geschwindigkeitsconstante C (Formel II) nachstehende Werthe an, wenn zur Lösung verdünnte Säuren angewandt werden, welche im Liter $^1/_{10}$ des Mol.-Gewichts enthalten:

	C	Temperatur	Relative Beschleunigung
Wasser	0,00610	20,1	—
„	0,00637	20,25	—
—	—	—	—
Salzsäure	0,02300	20,25	100
Salpetersäure	0,02283	20,1	98,99
Trichloressigsäure	0,02325	20,25	96,67
Schwefelsäure	0,01886	20,0	71,95
Dichloressigsäure	0,01670	20,2	62,41
Monochloressigsäure	0,01004	20,25	17,25
Essigsäure	0,00716	20,2	4,70
Propionsäure	0,00636	19,8	1,63

Der beschleunigenden Wirkung nach ordnen sich somit die Säuren in der gleichen Reihenfolge, wie die aus dem elektrischen Leitvermögen, der Katalyse des Methylacetats oder der Inversion des Rohrzuckers bestimmten Affinitätscoëfficienten.

Zu dem gleichen Resultat kam Trey[3]) bei Versuchen über den Einfluss von Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Kakodylsäure. Dagegen beobachtete er bei Essigsäure und Propionsäure einen verzögernden Einfluss.

[1]) Erdmann, Jahresber. 1855, S. 671. — [2]) Levy, a. a. O., S. 301. — [3]) Trey, Z. phys. Ch. **18**, 205; **22**, 448.

Die Grösse der Constanten C nimmt selbstverständlich mit der Concentration der Säuren zu. Bei Anwendung von $^1/_{50}$ normaler Salzsäure ist beispielsweise $C = 0{,}00971$.

2. *Basen.* Dieselben verursachen eine enorme Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit aller Zuckerarten, so dass schon wenige Minuten oder momentan nach dem Zusatz die normale Enddrehung sich einstellt. Dies wurde zuerst von Urech [1]) bezüglich Ammoniak und Milchzucker wahrgenommen, und zugleich beobachtet, dass mit der Zeit die Drehung noch weiter sinkt, was auf chemische Aenderung [2]) des Zuckers zurückzuführen ist.

Die Wirkung des Ammoniaks auf verschiedene Zuckerarten ist von Schulze u. Tollens [3]) eingehend untersucht worden. Dieselben fanden, dass bei Anwendung von 0,1 proc. Ammoniak schon nach Verfluss von 5 bis 9 Minuten die normale niedrige Drehung eintritt bei: Dextrose, Xylose, Arabinose, Galactose, Rhamnose, Lävulose und gewöhnlichem Milchzucker. Auch bei dem γ-Milchzucker, sowie der Maltose war dies der Fall, es wird demnach nicht nur die Mehrdrehung, sondern auch die Wenigerdrehung sofort aufgehoben. Nimmt man das Ammoniak concentrirter, so tritt bald eine immer weiter gehende Abnahme des Drehvermögens ein. Schulze und Tollens beobachteten z. B. folgende Aenderungen:

Xylose:		$[\alpha]_D$	Maltosehydrat:		$[\alpha]_D$
In Wasser constant		+ 18,7°	In Wasser constant		+ 130°
In Ammoniak von 20,4 Proc. $d = 0{,}924$	nach 10 Min.	+ 14,8	In Ammoniak 20,4 Proc.	nach 10 Min.	+ 126,1
	„ 1 Tag	+ 11,0		„ $7^1/_2$ St.	+ 123,9
	„ 3 Tagen	+ 5,7		„ 1 Tag	+ 118,1
	„ 5 „	— 5,9			

Ebenso fand Trey [4]) bei einer Lösung, welche in 100 ccm 2,25 Dextroseanhydrid und 0,085 NH_3 enthielt:

Nach 15 Min.	$[\alpha]_D =$	+ 52,2 (normal)
„ 24 St.		+ 49,6
„ 65 Tagen		+ 44,9

Auf gleich starke Weise wirken die Alkalihydrate; mittelst $^1/_{200}$ normaler Kalilösung wird bei Glucose fast momentan die Enddrehung hervorgerufen. Stärkere Concentration bewirkt eine mit der Zeit fortschreitende weitere Abnahme, welche sogar in Linksdrehung übergehen kann. So fand Trey [5]) bei einer in 100 ccm 2,25 g Dextrose und 0,2 g Natriumhydroxyd enthaltenden Lösung folgende specifische Drehungen:

[1]) Urech, B. **15**, 2132 (1882). — [2]) Urech, B. **17**, 1545. — [3]) Schulze und Tollens, L. A. **271**, 49. — [4]) Trey, Z. phys. Ch. **22**, 439. — [5]) Ders., ebend., S. 438.

Nach 15 Min.	$[\alpha]_D = +52,7$	(normal)
„ 24 St.	$+36,7$	
„ 48 „	$+26,0$	
„ 34 Tagen	$+15,1$	
„ 65 „	$-0,4$	

Hierbei gehen offenbar chemische Aenderungen vor sich. — Wie Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein [1]) beobachtet haben, ist durch geringe Mengen von Alkalien, welche nur durch ihre Gegenwart wirken, eine wechselseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander möglich.

Nur für sehr schwache Basen lässt sich der Rückgang der Multirotation messend verfolgen. Dies ist bei einer mit Harnstoff versetzten Dextroselösung gelungen, wo Levy [2]) für die Geschwindigkeitsconstante *C* (Formel II) folgende Werthe erhielt:

Gehalt der Lösung an Harnstoff	10 Proc.:	$C = 0,00833$	bei ca. 20,2°
	5 „ :	$C = 0,00749$	„ „ 20,0

Diese Zahlen sind nur wenig grösser als die oben für reines Wasser angegebenen.

3. *Salze.* Dieselben wirken mit alleiniger Ausnahme des Chlornatriums alle beschleunigend auf den Rotationsrückgang der Dextrose.

Alkalisch reagirende Salze verursachen binnen wenigen Minuten das Eintreten der normalen Drehung. Dies ist der Fall bei Natriumcarbonat, welches auch nach längerem Stehen keine weitergehende Abnahme zur Folge hat; es eignet sich daher das Salz zur raschen Aufhebung der Multirotation. Cyankalium bewirkt bald erhebliche Verminderung unter den normalen Werth [Trey [3])].

Neutral reagirende Salze bringen eine langsamere Abnahme der Multirotation hervor, so dass dieselbe zeitlich verfolgt werden kann. Levy [4]) hat die Geschwindigkeitsconstante *C* (Formel II) für Dextrose bei Gegenwart folgender Salze bestimmt:

		C	
Reines Wasser		0,00610	bei 20,1°
Natriumsulfat wasserfrei	10 Proc.	0,00844	„ 20,0
	5 „	0,00800	„ 20,2
Natriumacetat	10 „	0,03897	„ 20,1

Die Wirkung dieser Salze beruht nach Levy darauf, dass durch theilweise Hydrolyse sich Natriumhydroxyd bildet, welches die Beschleunigung veranlasst. Dieser Vorgang tritt bei Natriumacetat in höherem Grade auf, als bei dem Sulfat, und es erklärt sich dadurch dessen stärkerer Einfluss.

[1]) Lobry de Bruyn u. Alberda van Ekenstein, B. **28**, III, 3078. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 156, 203. — [2]) Levy, Z. phys. Ch. **17**, 324. — [3]) Trey, Z. phys. Ch. **22**, 440. — [4]) Levy, Z. phys. Ch. **17**, 321.

Von Trey[1]) ist ferner die beschleunigende Wirkung folgender Salze auf den Rotationsrückgang der Dextrose nachgewiesen worden:

Natriumbicarbonat,	Magnesiumchlorid,
Kaliumnitrat,	Magnesiumsulfat,
Kaliumjodid,	Aluminiumchlorid,
Ammoniumchlorid,	Cadmiumjodid,
Ammoniumsulfocyanid,	Bleiacetat,
Baryumchlorid,	Quecksilberchlorid.

Endlich fand Trey, dass Natriumsulfat den Einfluss der Schwefelsäure auf Dextrose vermindert.

b) Verzögernd wirkende Stoffe.

1. *Chlornatrium.* Das von allen anderen Salzen abweichende Verhalten desselben ist zuerst von Levy[2]) wahrgenommen worden, indem er folgende Werthe für die Constante C (Formel II) erhielt, welche kleiner sind als derjenige für Wasser:

Dextroselösung:	C	Temp. ca.
in reinem Wasser	0,00610	20,1°
„ 10 proc. Kochsalzlösung	0,00533	20,0
„ 5 „ „	0,00586	20,2

Trey[3]) bestätigte den hemmenden Einfluss des Kochsalzes durch nachstehende Beobachtungen, bei welchen der mit fortschreitender Zeit auftretende Werth der specifischen Rotation $[\alpha]_D$ des Dextroseanhydrids bestimmt wurde:

In 100 ccm: Dextrose	2,250		9,000			
NaCl	0	0,2925	0	0,2925	0,585	1,170
Zeit 5 Minuten . .	102,7°	—	100,0°	—	—	—
„ 15 „ . .	95,6	96,0°	94,2	96,8°	97,3°	97,1°
„ 25 „ . .	87,3	90,0	86,4	89,6	89,9	89,7
„ 35 „ . .	82,2	84,4	80,2	83,2	83,7	83,3
„ 45 „ . .	78,2	80,4	74,6	77,9	78,5	78,1
„ 55 „ . .	74,4	76,7	69,9	73,1	73,2	73,6
„ 65 „ . .	72,2	74,9	66,2	69,4	69,6	70,7
„ ∞ . .	50,7°	51,1°	50,8°	51,1°	51,7°	52,2°

Wie ersichtlich, schreitet bei Gegenwart von Chlornatrium die Abnahme der Drehung langsamer vor, als bei reinem Wasser. Ferner zeigt sich, dass eine Verschiedenheit im Salzgehalt von keinem wesentlichen Einfluss ist.

[1]) Trey, Z. phys. Ch. 22, 429. — [2]) Levy, Z. phys. Ch. 17, 320. — [3]) Trey, Z. phys. Ch. 22, 429, 436.

Eine Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens des Kochsalzes fehlt gänzlich.

2. *Alkohole und andere organische Stoffe.* Für die Constante C der Formel II erhielt Levy [1]) bei Lösungen von Dextrose in wasserhaltigem Aethylalkohol kleinere Werthe als bei Wasser:

Reines Wasser		$C = 0{,}00610$	bei ca.	$20{,}1^0$
Im Liter	1/10 Mol. Alkohol	0,00555	„ „	20,0
	1/5 „ „	0,00521	„ „	20,0
	1 „ „	0,00510	„ „	20,1

In wässerigem Methylalkohol, dessen verzögernde Wirkung schon Dubrunfaut [2]) beobachtet hat, schreitet nach Trey [3]) die Drehungsverminderung etwas rascher vor, als in Aethylalkohol.

Die Lösungen der Dextrose in reinem Methylalkohol zeigen ebenfalls Multirotation, und die Abnahme derselben kann durch Zusatz anderer organischer Stoffe verlangsamt werden. Trey [4]) bestimmte die Geschwindigkeitsconstante C der Formel I für folgende Lösungen:

In 100 ccm der methylalkoholischen Lösung:	C
1,0775 g Dextrose	4,95
1,0210 „ „ + 0,1525 g Phenol	2,54
0,9615 „ „ + 0,1543 „ Naphtalin	1,77
0,8504 „ „ + 0,2725 „ Diphenylamin	1,11
0,8495 „ „ + 0,3072 „ Succinamid	0,85

Endlich ist eine Verlangsamung der Rotationsabnahme wässeriger Dextroselösungen constatirt worden bei Zusatz von Aceton, sowie von Rohrzucker [Trey [5])].

74. Ursache der Multirotation der Zuckerarten. — Hierüber sind folgende Ansichten ausgesprochen worden:

1. Die Drehungsänderung beruht vielleicht darauf, dass in den frisch dargestellten multirotirenden Zuckerlösungen Molecülaggregate (Krystallmolecüle) von activem Bau enthalten sind, welche allmälig in einfache Molecüle von niedriger Drehung zerfallen [Landolt [6]), Přibram [7]), Hammerschmidt [8]), Wyrouboff [9])].

Durch die kryoskopische Methode lassen sich, wie schon §. 63 bemerkt, solche Molecülaggregate nicht nachweisen, da sie in verdünnten Lösungen nicht mehr vorhanden sein werden.

2. Bei der Glucose, welche sowohl als Anhydrid wie als Hydrat nach dem Lösen anfangs Birotation zeigt, soll der Drehungsrückgang durch Aufnahme oder Abspaltung von Wasser bewirkt werden.

[1]) Levy, Z. phys. Ch. **17**, 318. — [2]) Dubrunfaut, C. r. **42**, 228 (1856). — [3]) Trey, Z. phys. Ch. **17**, 200. — [4]) Trey, a. a. O., S. 203. — [5]) Trey, Z. phys. Ch. **22**, 450, 456. — [6]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1. Aufl., 1879, S. 58. — [7]) Přibram, Wien. Monatsh. **9**, 401. — [8]) Hammerschmidt, Z. Ver. f. Rübenz.-Ind. **40**, 939. — [9]) Wyrouboff, C. r. **115**, 832.

Diese schon vor langer Zeit von Erdmann[1]) und Béchamp[2]) ausgesprochene, dann aber von denselben wieder verlassene Ansicht ist neuerdings abermals aufgetaucht. E. Fischer[3]) meint, dass sich wasserfreier Traubenzucker zunächst als $C_6H_{12}O_6$ (hohe Drehung) auflöst, und allmälig in das Hydrat bezw. den siebenwerthigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ (niedrige Drehung) übergeht. Dafür spricht nach Jacobi[4]) der Umstand, dass in birotirenden Glucoseanhydridlösungen die Bildung von Phenylhydrazon rascher vor sich geht, als in den niedrig drehenden. — Umgekehrt nahm Tollens[5]) an, dass das Anhydrid beim Lösen sofort in das Hydrat (hohe Drehung) sich umwandelt, weil dabei Wärmeentwickelung auftritt, und dass sodann in der Flüssigkeit nach und nach wieder Rückbildung in Anhydrid (niedrige Drehung) stattfindet. Ein derartiger Vorgang ist jedoch thermodynamisch unmöglich. — Bei Glucosehydrat, welches ohne Wärmeentwickelung sich löst, müsste ebenfalls die zunächst auftretende hohe Rotation der unveränderten Verbindung, und die Drehungsabnahme der fortschreitenden Bildung von Anhydrid zugeschrieben werden.

Von Arrhenius[6]), sowie von Brown und Morris[7]) wurde gefunden, dass birotirende und einfach rotirende Glucoselösungen kryoskopisch sich gleich verhalten. Diese Beobachtung entscheidet jedoch nicht über die Frage, ob die Lösungen das Hydrat oder das Anhydrid enthalten, weil der Unterschied in den durch beide hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen so klein ist, dass er in die Versuchsfehler fällt.

3. Das ungleiche Drehvermögen multirotirender Zuckerarten gehört verschiedenen isomeren Modificationen an, welche sich in wässeriger Lösung in einander umwandeln.

Eine derartige Annahme wurde schon 1856 von Erdmann[8]), Dubrunfaut[9]), sowie Béchamp[10]) gemacht, und zwar in dem Sinne, dass von den verschiedenen Modificationen die einen krystallisirt, andere amorph auftreten. Seitdem ist es, wie bereits §. 71 und 72 erwähnt, Tanret gelungen, bei mehreren Zuckerarten beide oder alle drei ungleich drehenden Formen im krystallisirten Zustande darzustellen, und die Gleichheit des Moleculargewichts, sowie die gegenseitige Ueberführbarkeit derselben nachzuweisen. Somit bleibt nur noch die Frage der Constitution solcher Isomeren, und in dieser Hinsicht hat van't Hoff[11]) zuerst (1894) darauf aufmerksam gemacht, dass ein

[1]) Erdmann, Jahresb. 1855, S. 672. — [2]) Béchamp, Jahresb. 1856, S. 639, 640. C. r. **42**, 640, 896. — [3]) E. Fischer, B. **23**, 2626. — [4]) Jacobi, L. A. **272**, 179. — [5]) Tollens, B. **26**, 1799. — [6]) Arrhenius, Z. phys. Ch. **2**, 500 (1888). — [7]) Brown und Morris, Chem. News **57**, 196 (1888). — [8]) Erdmann, Jahresb. 1855, 672; 1856, 639. B. **13**, 2180 (1880). — [9]) Dubrunfaut, C. r. **42**, 739 (1856). — [10]) Béchamp, C. r. **42**, 896 (1856). Bull. soc. chim. [3] **9**, 511 (1893). — [11]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 111.

Anhaltspunkt in der Analogie liegen kann, welche zwischen den Zuckern und den ebenfalls multirotirenden lactonbildenden Säuren, wie Gluconsäure, Arabonsäure, Zuckersäure u. s. w., besteht. Bei den letzteren beruht, wie im §. 75 näher erörtert, die nach dem Lösen in Wasser auftretende Drehungszunahme auf dem Uebergange in die Lactone, welche Körper ringförmige Constitution besitzen. Umgekehrt findet bei der Umwandlung der Lactone in die Säuren, wo die Ringbindung sich löst, eine Abnahme der Rotation statt. Demgemäss könnte z. B. von den zwei Modificationen der Xylose der höher drehenden die cyklische Formel:

$$\underbrace{CH_2OH—CH—(CH.OH)_2—CH}_{O}.OH$$

zukommen, und der Uebergang in die niedriger drehende auf einer Atomumlagerung in:

$$CH_2OH—(CH.OH)_3—CHO$$

beruhen.

Ferner wurde gleichzeitig von E. v. Lippmann[1]), sowie von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[2]) hinsichtlich der drei verschieden drehenden *d*-Glucosen bemerkt, dass bei Annahme der äthylenoxydartigen Constitution derselben zwei stereoisomere Formen möglich sind, und drittens noch die Aldehydstructur auftreten kann.

Wenn auch der Nachweis, welche Constitutionen den drei Formen der Glucose u. s. w. zukommen, noch vielen Schwierigkeiten begegnen wird, so kann man gegenwärtig doch so viel als feststehend betrachten, dass die Ursache der Multirotation der Zuckerarten in der Umwandlung verschiedener isomerer Modificationen beruht.

II. Multirotation von Oxysäuren und Lactonen derselben.

75. Im Jahre 1873 wurde von Wislicenus[3]) die Beobachtung gemacht, dass das Drehvermögen der *d*-Milchsäure in ihren wässerigen Lösungen sich bei gewöhnlicher Temperatur allmälig ändert, und er fand den Grund in der langsam erfolgenden Hydratation von Anhydridmolecülen, welche in der Flüssigkeit enthalten waren. Das gleiche Verhalten ist später namentlich von Tollens bei anderen Oxysäuren, wie Zuckersäure, Gluconsäure, Rhamnonsäure u. a., wahrgenommen worden, sowie auch bei den Lactonen derselben. Die letzteren besitzen stets ein erheblich stärkeres Drehungsvermögen, als die entsprechenden Säuren, und löst man die Lactone in Wasser, so zeigt sich eine mit der Zeit fortschreitende Abnahme der Rotation bis zu constant bleibender Grösse. Stellt man umgekehrt frische Lösungen der Säuren dar mit

[1]) E. v. Lippmann, B. 29, 203. Chemie der Zuckerarten 1895, S. 130, 990, 992. — [2]) Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein, B. 28, 3081 (1895). — [3]) Wislicenus, L. A. 167, 302.

Hülfe eines Salzes derselben unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, so lässt sich eine allmälige Zunahme der Drehung beobachten, und es stellt sich schliesslich der gleiche Werth ein, wie bei Anwendung des Lactons.

Die Ursache der Erscheinung liegt darin, dass sowohl die Säure wie ihr Lacton in wässeriger Lösung zum Theil eine gegenseitige Umwandlung erleiden, welche langsam vor sich geht und bis zum Eintreten eines Gleichgewichtszustandes fortdauert, wo dann in der Flüssigkeit beide Körper in einem bestimmten Verhältnisse vorkommen. Das letztere ändert sich mit der Temperatur, und zwar so, dass beim Erwärmen Vermehrung der Lactonmolecüle und dadurch Zunahme der Drehung eintritt. Kühlt man hierauf ab, so geht die Rotation allmälig wieder auf den früheren Werth zurück.

Der zeitliche Verlauf der Umwandlung der Oxysäuren in Lactone und umgekehrt ist besonders von P. Henry [1]) verfolgt worden, und zwar unter Anwendung von:

γ-Oxybuttersäure	und	Lacton
$CH_2OH—(CH_2)_2—COOH$		$CH_2—(CH_2)_2—CO$ (verbunden durch O)
γ-Oxyvaleriansäure	und	Lacton
$CH_3—CH.OH—(CH_2)_2—COOH$		$CH_3—CH—(CH_2)_2—CO$ (verbunden durch O)

wobei durch Titrirbestimmungen folgende Verhältnisse gefunden wurden:

a) Der Uebergang der Oxysäuren in Lactone wird beschleunigt durch Zusatz von Säuren, welche katalytisch wirken. Die Geschwindigkeit entspricht der für eine Reaction erster Ordnung geltenden Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x),$$

in welcher A die ursprünglich angewandte Menge der Oxysäure, x die nach der Zeit t gebildete Menge Lacton und C die Reactionsconstante bedeuten. Dabei stellte sich heraus, dass die verschiedenen Säuren proportional ihren Affinitätscoëfficienten wirken. Die γ-Oxybuttersäure wandelt sich unvollständig, die γ-Oxyvaleriansäure vollständig um.

b) Bei dem freiwilligen Uebergange der Oxysäuren in die Lactone entsprechen die Verhältnisse der Annahme, dass die noch vorhandene Oxysäure ihre Umwandlung selbst beschleunigen kann, also Autokatalyse auftritt. Die obige Formel trifft nämlich nicht mehr zu, indem in diesem Falle die Reactionsgeschwindigkeit proportional ist: 1. der Menge vorhandener, nicht dissociirter Säure, d. h. $C(A - x)$, betrachtet als indifferenter Körper, 2. der dissociirten, katalytisch wirkenden Quantität Säure, die in jedem Augenblicke gleich $y(A - x)$ ist,

[1]) P. Henry, Z. phys. Ch. **10**, 96 (1892). Siehe auch: E. Hjelt, B. **24**, 1236 (1891) und Unno Collan, Z. phys. Ch. **10**, 130 (1892).

wo y eine gewisse Function bedeutet, welche die Menge der H-Ionen angiebt. Der totale Ausdruck für die Geschwindigkeit stellt sich dann durch die für eine Reaction zweiter Ordnung geltende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = Cy(A - x)^2$$

dar, welche sich mit den Versuchen zufolge der für C auftretenden constanten Werthe im Einklang zeigte. Bezüglich der Ableitung von y muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden [1]).

c) Bei Zusatz von Basen zu der Lösung der Lactone wird der Uebergang der letzteren in die Oxysäuren beschleunigt. Dabei entspricht, wenn beide Körper in äquivalentem Verhältnisse gemischt werden, die Reactionsgeschwindigkeit der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)^2.$$

Es ergab sich, dass die Einwirkung der Basen proportional der Intensität ihres basischen Charakters vor sich geht.

Beobachtungen. Ueber die Multirotation der Oxysäuren und Lactone liegen hauptsächlich folgende Versuchsresultate [2]) vor, von welchen die auf Zuckersäure bezüglichen vorangestellt sind, da hier das Auftreten des oben erwähnten Gleichgewichtszustandes am deutlichsten sich bemerkbar macht (c = Concentration in 100 ccm):

1. *d-Zuckersäure*, $C_6H_{10}O_8$. — *Zuckersäurelacton*, $C_6H_8O_7$.

Saures Ammoniumsalz mit HCl.		Direct abgewogen.	
c = 4,634 Säure = 4,237 Lacton.		c = 10,213 Lacton.	
Anfangs $[\alpha]_D$ =	+ 9,1°	Anfangs $[\alpha]_D$ =	+ 37,9°
Nach 1 Tage . .	11,0	Nach 4 Tagen . .	32,3
„ 2 Tagen . .	13,2	„ 6 „ . .	30,5
„ 4 „ . .	15,5	„ 11 „ . .	26,3
„ 5 „ . .	16,4	„ 13 „ . .	24,9
„ 6 „ . .	17,2	„ 17 „ . .	24,1
„ 8 „ . .	18,5	„ 24 „ . .	23,2
„ 12 „ . .	20,5	„ 27 „ . .	23,1
„ 14 „ . .	20,8	„ 31 „ . .	22,9
„ 29 „ . .	22,7	„ 35 „ . .	22,9
	Berechnet	„ 39 „ . .	22,8
	auf $C_6H_8O_7$	„ 56 „ . .	22,5
			Berechnet auf $C_6H_8O_7$.

[Sohst u. Tollens, L. A. 245, 10, 12.]

[1]) Siehe auch H. Jahn, Grundriss der Elektrochemie 1895, S. 118. — [2]) Bei der Berechnung der specifischen Drehung der betreffenden Lösungen, welche gleichzeitig Säure und Lacton enthalten, ist man genöthigt, die Concentration in einem der beiden Körper allein auszudrücken. Auf welchen sich die Zahlen beziehen, ist bei den obigen Beobachtungen stets angegeben.

Bei Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, und Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, hat sich nach dem Erhitzen der Lösungen ebenfalls nahezu gleiche Drehung (+ 49 bis 52) ergeben.

[Tiemann, B. 27, 137.]

2. *Rhamnonsäure*, $C_6H_{12}O_6$.

Strontiumsalz und HCl.

$c = 6{,}204$ Säure.

Nach 10 Min. . .	$[\alpha]_D =$	$-7{,}7^0$
„ 18 „ . . .		11,1
„ 33 „ . . .		15,8
„ 2 Stunden .		27,9
„ 3½ „ .		29,3
„ 3 Tagen . .		29,4
„ 5 „ . .		29,2
½ St. auf 100° erhitzt und abgekühlt . .		34,3
Nach 1 Tage . .		30,7
„ 3 Tagen . .		30,1
„ 5 „ . .		30,1

Berechnet auf $C_6H_{12}O_6$.

Rhamnonsäurelacton, $C_6H_{10}O_5$.

Direct abgewogen.

$c = 5{,}680$ Lacton $= 5{,}960$ Säure.

Sofort	$[\alpha]_D =$	$-34{,}3^0$
Nach 1 Tage . .		34,3
„ 2 Tagen . .		33,7
„ 3 „ . .		33,7
½ Stunde erhitzt		34,8
Nach 3 Tagen . .		34,0

Berechnet auf $C_6H_{12}O_6$.

Es zeigt sich somit, dass im Gleichgewichtszustande die Flüssigkeit vorwiegend Rhamnonsäurelacton enthält, vielleicht sogar das letztere gar nicht in Säure übergeht.

[Schnelle u. Tollens, L. A. 271, 72.]

3. *d-Gluconsäure*, $C_6H_{12}O_7$.

Kalksalz mit Oxalsäure.

Anfangs	$[\alpha]_D =$	$-1{,}74^0$
Nach 14 bis 21 Tag.		+ 10 bis 12
Auf 100° erhitzt .		+ 23,4
Nach dem Erkalten		+ 10 bis 12

Berechnet auf $C_6H_{12}O_7$.

Gluconsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$.

$c = 7{,}5$ Lacton.

Nach 10 Min. . .	$[\alpha]_D =$	$+55{,}9^0$
„ 1 Tage . .		+ 47,6
„ 3 Tagen .		+ 44,0
„ 8 „ .		+ 36,0
„ 11 „ .		+ 33,6
„ 47 „ . .		+ 18,9

Berechnet auf $C_6H_{12}O_7$.

[Schnelle u. Tollens, L. A. 271, 74.]

Die Umwandlung des Lactons in Säure geht hiernach sehr langsam vor sich und ist nach 47 Tagen noch nicht beendigt. Man bemerkt ferner, wie auch bei der Rhamnonsäure das Erhitzen der Säuren vermehrte Lactonbildung hervorruft.

4. *d-Galactonsäure*, $C_6H_{12}O_7$. Kalksalz mit HCl. $c = 7{,}52$ Säure.

Nach 10 bis 15 Min. $[\alpha]_D =$	— 10,6°
„ 5 Stunden . .	— 13,8
„ 6 Tagen . .	— 39,2
„ 15 „ . .	— 45,9
Auf 100° erhitzt . .	— 59,7
Nach 14 Tagen . .	— 53,0
	Berechnet auf $C_6H_{12}O_7$.

Galactonsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$. Abgewogen das Hydrat $C_6H_{10}O_6 + H_2O$. $c = 6{,}85$.

Nach 10 Min. . . $[\alpha]_D =$	— 64,2°
„ 24 Stunden .	— 63,7
„ d. Erwärmen	— 63,9
2) $c = 7{,}0$.	
Nach 10 Min. . .	— 65,5
„ 3 Tagen . .	— 64,3
	Berechnet auf $C_6H_{12}O_7$.

[Schnelle u. Tollens, L. A. **271**, 81.]

Bei manchen Körpern, wie z. B. folgenden, sind die Beobachtungen noch unvollständig.

5. *Arabonsäure*[1]), $C_5H_{10}O_6$. Strontiumsalz und HCl. $c = 3{,}46$ Säure.

Nach 10 Min. . . . $[\alpha]_D =$	— 8,5°
„ 4 Stunden . .	— 30,0
„ 6 „ . .	— 37,0
„ 20 „ . .	— 45,0
„ 2 Tagen . .	— 45,9
„ 2 Monaten .	— 48,2
	Berechnet auf $C_5H_{10}O_6$.

Arabonsäurelacton[2]), $C_5H_8O_5$. Direct abgewogen. $c = 9{,}749$ Lacton.

Anfangs $[\alpha]_D =$	— 65,9°
Nach 14 Stunden	— 65,9
	Berechnet auf $C_5H_{10}O_6$ (— 73,9 berechnet auf $C_5H_8O_5$).

[[1]) Allen und Tollens, L. A. **260**, 312. — [2]) Fischer und Piloty, B. **24**, 4219.]

6. *Xylonsäure*, $C_5H_{10}O_6$. *Xylonsäurelacton*, $C_5H_8O_5$.

Hier liegen nur Beobachtungen über die Säure vor:

Strontiumsalz mit HCl. $c = 3{,}428$ $C_5H_{10}O_6$.

Nach:	10 Min.	4 St.	6 St.	20 St.	später	2 Monat
$[\alpha]_D =$	— 7,1	0	+ 7,1	+ 17,2	+ 17,5	+ 20,9°.

[Allen u. Tollens, L. A. **260**, 311.]

7. *Saccharinsäure*, $C_6H_{12}O_6$. *Saccharin*, $C_6H_{10}O_5$.

Für Saccharin ($c = 10{,}4$) wurde gefunden:

Nach:	8 Min.	3 Tagen	4 Tagen	7 Tagen	11 Tagen
$[\alpha]_D =$	+ 94,2	+ 90,7	+ 90,5	+ 88,9	+ 88,7°.

Die Drehungsänderung der Saccharinsäure (Salz derselben mit HCl) ist noch nicht untersucht.

Isosaccharin ($c = 10$, $[\alpha]_D = +63{,}0$) und Metasaccharin ($c = 10$, $[\alpha]_D = -46{,}7$) zeigen constante Drehung.

[Schnelle u. Tollens, L. A. **271**, 66.]

8. *β-Glucoheptonsäurelacton*, $C_7H_{12}O_7$.

$c = 10{,}422$.	Nach:	20 Min.	24 Stunden
	$[\alpha]_D =$	$-79{,}2$	$-67{,}7^0$.

[Fischer, L. A. **270**, 85.]

9. *Anhydride der d-Milchsäure*, $C_3H_6O_3$.

Wie Wislicenus gezeigt hat, hinterlässt die an und für sich rechtsdrehende Säure beim Concentriren Präparate, welche gewisse Mengen des stark linksdrehenden Anhydrids, $C_6H_{10}O_5$, und vielleicht Lactid, $C_6H_8O_4$, enthalten. Die beiden letzteren gehen, wenn wässerige Lösungen hergestellt werden, langsam in Milchsäure über, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren allmälig wieder saure Reaction annimmt. In Folge dessen steigt die Drehung, jedoch ist bei gewöhnlicher Temperatur die Zunahme erst nach mehrmonatlichem Stehen bemerkbar.

Wird die Lösung nach einer gewissen Zeit mit Wasser verdünnt, so hat dies zunächst eine Abnahme der Rotation zur Folge, und nachher tritt wieder allmälige Vermehrung ein. Nach Wislicenus beruht die Abnahme auf der Bildung eines Hydrates, $C_3H_6O_3 . H_2O$, dessen Drehvermögen geringer sein soll, als dasjenige der Säure.

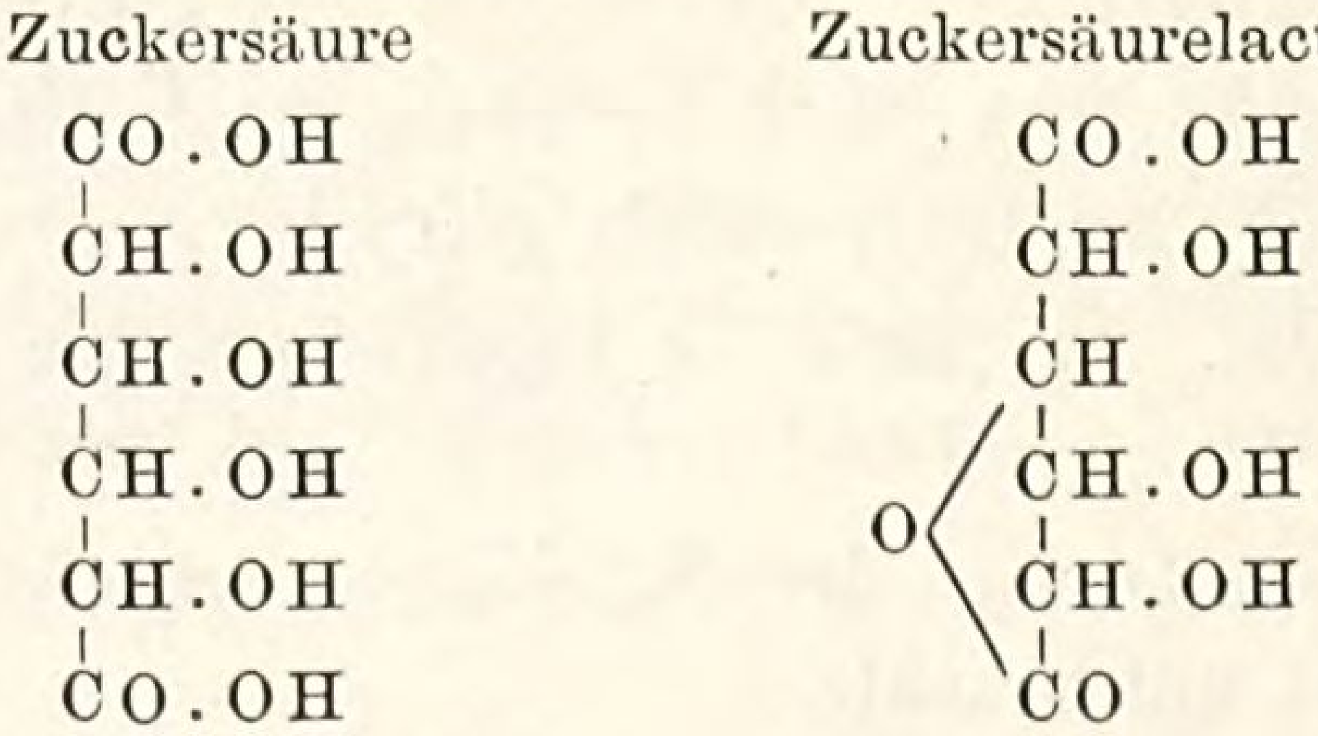
Von den Versuchsreihen, welche Wislicenus angestellt hat, mögen hier folgende erwähnt werden:

	$C_3H_6O_3$ in 100 ccm	$[\alpha]_D$
Anfänglich	42,65	$+0{,}41^0$
Nach 7 Monaten	42,97	$+2{,}85$
„ 9 „	42,97	$+2{,}91$
„ der Verdünnung	15,74	$+1{,}43$
„ 44 Tagen	15,74	$+1{,}84$

[Wislicenus, L. A. **167**, 324 (1873); siehe auch **164**, 181.]

Bei den Körpern der Classe II zeigt sich ohne Ausnahme, dass die Lactone ein viel stärkeres Drehvermögen besitzen, als ihre entsprechenden Säuren. In der Constitution beider findet ein erheblicher Unterschied statt, indem man z. B. hat:

Zuckersäure — Zuckersäurelacton



und es dürfte daher die hohe Drehung der Lactone der in ihnen vorkommenden Ringbindung zuzuschreiben sein. Siehe §. 84, S. 263.

Uebrigens ist nicht in allen Fällen nachgewiesen, dass die bei den Lactonen auftretende Drehungsabnahme von Hydratation herrührt. So hat Fischer bei dem oben erwähnten β-Glucoheptonsäurelacton keine allmälig erfolgende Säurebildung wahrgenommen. Ferner scheint die Drehungsänderung auch in nicht wässerigen Lösungen auftreten zu können. Dies wurde von Colson [1]) bei dem Anhydrid der Diacetylweinsäure beobachtet, indem dasselbe in Aceton gelöst zuerst die Drehung $+ 12^0$, und nach einer halben Stunde nur noch $+ 10{,}18^0$ zeigte.

III. Multirotation einiger anderer Substanzen.

76. Hierhin gehören folgende Körper:

Formylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.HCO$. Eine Lösung in Chloroform liess Verminderung der Rotation erkennen, welche nach 12 Stunden aufhörte.

[Binz, Z. phys. Ch. 12, 726.]

p-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH=N.C_{10}H_7}\;{}^{(1)}_{(4)}$. Bei einer Lösung in Chloroform ($p = 1{,}28$, $d = 1{,}4905$) ergab sich:

Frisch dargestellt	$[\alpha]_D^{10} =$	$+ 77^0$
Nach 18 Stunden	„	$+ 72.$

[Binz, Z. phys. Ch. 12, 727.]

Nicotin, gelöst in Wasser. Přibram beobachtete, dass eine Lösung vom Procentgehalte 20,169 und der Dichte 1,0149, welche in der Polarisationsröhre bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde, nachstehende Drehungszunahme zeigte:

	α_D^{20} für $l = 3{,}999$ dm	$[\alpha]_D^{20}$
Sofort nach der Herstellung . .	$- 7{,}188^0$	$- 87{,}81^0$
Nach 12 Stunden	7,623	93,13
„ 18 „	7,903	96,55
„ 48 „	7,904	96,56

Die Erscheinung rührt nach Přibram von Hydratbildung her, welche auch ohne Zweifel eintritt, da Nicotin und Wasser sich unter erheblicher Wärmeentwickelung mischen. In frisch hergestellten 20proc. Lösungen scheint aber die Umwandlung nicht sofort vollständig vor sich zu gehen, sondern einer gewissen Zeit zu bedürfen. Aus dem Steigen der Drehung muss geschlossen werden, dass das Hydrat stärker activ ist, als die reine Base.

[Přibram, B. 20, 1847 (1887).]

[1]) Colson, Bull. soc. chim. [3] 7, 805.

G. Beziehungen zwischen Grösse der Drehung und chemischer Constitution.

77. Vorbemerkungen. — In der genannten Richtung sind eine grosse Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden, welche aber im Ganzen bis jetzt noch wenig befriedigende Ergebnisse geliefert haben. Indem man für Körpergruppen von gegebener chemischer Constitution das Drehvermögen feststellte, liessen sich in manchen Fällen gewisse Regelmässigkeiten erkennen, jedoch erwiesen sich dieselben fast immer durch mehr oder weniger Ausnahmen getrübt. Die Ursache hiervon kann in der Unsicherheit liegen, welche den Bestimmungen der specifischen Rotation vieler Körper anhaftet. Bei festen Substanzen, welche nur in Lösungen prüfbar sind, ist bekanntlich die Drehung oft in hohem Grade von der Concentration, sowie der Natur der inactiven Flüssigkeit abhängig, und es lassen sich diese Körper vielfach zu den Vergleichungen gar nicht heranziehen. Man ist daher auf flüssige active Substanzen angewiesen, aber auch diese können bisweilen zu Bedenken Veranlassung geben. Wenn bei deren Darstellung ein lebhafter Reactionsverlauf und hohe Temperatur in Wirkung traten, ist eine theilweise Racemisirung des Präparates möglich (siehe §. 28 und 29), und in diesem Falle wird dasselbe einen zu niedrigen Drehungswerth liefern.

Die Zuverlässigkeit der für eine flüssige Substanz aufgestellten specifischen Drehung lässt sich beurtheilen, wenn mehrere nach verschiedenen Methoden hergestellte Präparate geprüft werden. In dieser Hinsicht haben Purdie und Williamson [1]) einige Versuche unternommen, und zwar mit Estern der Aepfelsäure und Milchsäure, welche dargestellt waren:

1. durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Silbersalze der Säuren;
2. durch Esterificirung einer Mischung von Säure und Alkohol mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure.

Unter Zuziehung fernerer Beobachtungen von Walker [2]), sowie Anschütz und Reitter [3]) ergaben sich folgende Resultate:

[1]) Purdie u. Williamson, J. chem. Soc. 69, 818 (1896). — [2]) Walker, J. chem. Soc. 67, 914 (1895). — [3]) Anschütz u. Reitter, Z. phys. Ch. 16, 493 (1895).

Aepfelsäureester:

	Silbersalzmethode	Säuremethode		
	Purdie und Williamson $[\alpha]_D^{11^0}$	Purdie und Williamson $[\alpha]_D^{11^0}$	Walker $[\alpha]_D^{20^0}$	Anschütz und Reitter $[\alpha]_D^{20^0}$
Methylmalat . . .	— 7,34	—	— 6,85	— 6,88
Aethyl „ . . .	— 12,42	— 10,34	— 10,18	— 10,65
N-Propyl „ . . .	— 13,70	—	— 11,62	— 11,60
N-Butyl „ . . .	— 12,20	—	—	— 10,72
Aethylacetylmalat .	— 23,00	— 21,58	— 22,52	— 22,60
Aethylbutyryl „ .	— 22,70	—	— 22,22	—

Milchsäureester:

	Silbersalzmethode		Säuremethode
	Walker	Purdie und Williamson	Purdie und Williamson
Aethyllactat	— 14,52	— 13,46	— 10,33
Aethylacetyllactat	—	— 49,87	— 49,75
Aethylchlorpropionat	{+ 21,21 / 21,78}	—	+ 19,41

Die Silbersalzmethode lieferte somit bei den einfachen Estern immer etwas höhere Werthe, als die Säuremethode. Die niedrigere Drehung der auf dem letzteren Wege dargestellten Präparate rührte nicht etwa von partieller Racemisirung her, indem die aus denselben abgeschiedenen Säuren kein kleineres Rotationsvermögen zeigten, als die ursprünglich angewandten. — Bei der Darstellung der obigen Präparate kamen übrigens keine hohen Temperaturen (nicht über 100°) in Anwendung, in anderen Fällen werden sich vielleicht grössere Unterschiede ergeben.

Als eine weitere Ursache der Unsicherheit des Drehwerthes flüssiger Körper ist die mögliche Aenderung der Präparate durch Polymerisation vermuthet worden. Wie indess schon §. 62 gezeigt, hat sich ein Einfluss dieses Vorganges auf die Drehung nicht mit völliger Bestimmtheit nachweisen lassen. Dies wird bestätigt durch eine neuerdings von Walden [1]) an dem Itaconsäurediamylester gemachte

[1]) Walden, Z. phys. Ch. 20, 383 (1896).

Beobachtung, indem sich zeigte, dass diese Substanz trotz allmälig erfolgender starker Polymerisation doch keine oder nur eine sehr unbedeutende Aenderung ihrer Activität erfährt. Die Verbindung gab in verschiedenen Zuständen folgende Drehungswinkel für eine Schicht von 1 dm Länge:

Frisch bereitet. Leicht beweglich	$\alpha_D = + 4{,}80^0$
Nach 2 Monaten. Dickflüssig, fadenziehend . .	4,75
Ganz erhärtet. Farbloses Glas	4,75.

Zur Prüfung der Beziehungen zwischen Drehwerth und chemischer Zusammensetzung hat man vielfach die Ester des activen Amyls benutzt, welche alle aus käuflichem, linksdrehendem Amylalkohol von verschieden starker Activität (z. B. $[\alpha]_D = - 4{,}5$ Guye, $- 4{,}78$ Walden) dargestellt wurden. Solche Präparate enthalten sämmtlich einen gewissen, seiner Grösse nach nicht bestimmbaren Procentsatz an inactiven Isomeren, und sind nur einigermaassen unter einander vergleichbar, wenn sie von dem gleichen Ausgangsmaterial stammen. Die verschiedenen Isomeren des rohen Amylalkohols scheinen bei den chemischen Reactionen nicht in wesentlich ungleichen Mengen angegriffen zu werden, denn Guye und Chavanne[1]) fanden, dass der durch Verseifen einiger Ester regenerirte Alkohol eine gegenüber dem ursprünglichen fast unveränderte Drehung besass.

Bei den folgenden Vergleichungen sind, wenn sie sich auf Körper von verschiedener Zusammensetzung beziehen, selbstverständlich stets die molecularen Drehungen $[M] = \frac{M}{100} [\alpha]$ in Anwendung gebracht, während für isomere Substanzen die Werthe $[\alpha]$ genügen.

I. Isomere Körper.

Ein Bild der hier auftretenden Verhältnisse ergiebt sich aus nachstehenden Beobachtungen:

78. *a) Metamerie, Structurisomerie.*

1. Verschiebung des activen Radicals.

Amylessigsäure	$[\alpha]_D = + 8{,}53$	Walden, Z. phys. Ch. 15, 638.
Essigsaures Amyl	$+ 2{,}50$	
Diamylessigsäure	$+ 18{,}27$	"
Amylessigsaures Amyl	$+ 7{,}01$	
Valeriansaures Methyl	$+ 16{,}83$	Guye u. Chavanne, Arch. phys. nat. [4] 1, 54.
Ameisensaures Amyl	$+ 2{,}01$	

In diesem Falle treten sehr starke Differenzen auf.

[1]) Guye u. Chavanne, Bull. soc. chim. [3] 15, 275 (1896).

2. Alkoholradical activ, Isomerie im inactiven Säureradical.

Norm.-buttersaures Amyl	$[\alpha]_D = + 2{,}97$	Walden, Z. phys. Ch. 15, 638.
Iso- „ „	$+ 2{,}83$	
Norm.-brombuttersaures Amyl ...	$+ 2{,}27$	„
Iso- „ „ ...	$+ 2{,}53$	

Unterschiede in der specifischen Drehung sehr gering.

3. Alkoholradical inactiv, Isomerie im activen Säureradical.

Norm.-butyryläpfelsaures Methyl .	$[\alpha]_D = - 22{,}44$	Walden, Z. phys. Ch. 17, 245.
Iso- „ „ .	$- 22{,}36$	
Norm.- „ Aethyl ..	$- 22{,}22$	„
Iso- „ „ ..	$- 21{,}99$	
α-Brom-N-butyryläpfelsaures Aethyl	$- 24{,}76$	„
α- „ -I- „ „	$- 22{,}57$	

Unterschiede ebenfalls sehr gering.

4. Säureradical activ, Isomerie im inactiven Alkoholradical.

Valeriansaures N-Butyl	$[\alpha]_D = + 10{,}60$	Guye u. Chavanne, C. r. 116, 1454.
„ I- „	$+ 10{,}48$	
Glycerinsaures N-Propyl	$- 12{,}94$	Frankland u. Mac Gregor, J. chem. Soc. 63, 524.
„ I- „	$- 11{,}82$	
„ N-Butyl	$- 11{,}02$	„
„ I- „	$- 14{,}23$	
„ Sec.- „	$- 10{,}58$	
Aepfelsaures N-Propyl	$- 11{,}62$	Walden, Z. phys. Ch. 17, 245.
„ I- „	$- 10{,}41$	
Weinsaures N-Propyl	$+ 29{,}11$	Freundler, Ann. chim. phys. [7] 3, 433.
„ I- „	$+ 34{,}83$	
Diacetylweinsaures N-Butyl	$+ 8{,}0$	„
„ I- „	$+ 17{,}0$	
Dipropionylweinsaures N-Butyl ..	$+ 6{,}9$	„
„ I- „ ..	$+ 11{,}4$	
Dibutyrylweinsaures N-Butyl ..	$+ 6{,}0$	„
„ I- „ ..	$+ 8{,}5$	

Die Isoverbindungen zeigen somit theils ein höheres, theils niedrigeres Drehvermögen, als die normalen.

b) Ortsisomerie bei Benzolderivaten.

79. Ueber den Einfluss der *o*, *m*, *p* Stellung einer activen und inactiven, oder zweier activer Gruppen in bisubstituirten Benzolkörpern liegen eine Anzahl von Untersuchungen vor.

1. Von H. Goldschmidt und Freund[1]) sind die specifischen Drehungen folgender fester Körper aus Lösungen in Chloroform, deren

[1]) Z. phys. Ch. 14, 394 (1894).

Procentgehalt p innerhalb jeder Gruppe nahezu gleich war, bestimmt worden.

Bei einigen Gruppen wurden auch die Verbindungen $C_6H_5 . R$ untersucht, um durch Vergleich mit $C_6H_4{<}{}^{R}_{CH_3}$ die Wirkung des Eintrittes von CH_3 feststellen zu können.

Die Differenzen δ geben die Zu- oder Abnahme der molecularen Drehung von einem Gliede zum anderen an:

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	δ
I.	Phenylcarbaminsaures *l*-Amyl	+ 4,19	+ 8,7	
$p = 5{,}3$	*o*-Tolylcarbaminsaures *l*-Amyl	+ 2,66	+ 5,9	— 2,8
	m- „ $\left[C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH.COO.C_5H_{11}}\right]$	+ 3,85	+ 8,5	+ 2,6
	p- „	+ 4,47	+ 9,9	+ 1,4
II.	Phenylcarbaminsaures *l*-Menthyl	— 77,2	— 212,3	
$p = 5{,}6$	*o*-Tolylcarbaminsaures *l*-Menthyl	— 65,9	— 190,4	— 21,9
	m- „ $\left[C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH.COO.C_{10}H_9}\right]$	— 71,4	— 206,4	+ 16,0
	p- „	— 72,3	— 208,9	+ 2,5
III.	Carbanilido-*d*-Carvoxim	+ 31,7	+ 89,9	
$p = 2{,}7$	Carbo-*o*-toluido-*d*-Carvoxim	+ 27,4	+ 81,7	— 8,2
	„ -*m*- $\left[C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH.CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$	+ 29,8	+ 88,8	+ 7,1
	„ -*p*-	+ 30,8	+ 91,6	+ 2,8
IV.	Benzoyl-*d*-Carvoxim	+ 26,6	+ 71,7	
$p = 9$ bis 10	*o*-Toluyl-*d*-Carvoxim	+ 27,1	+ 76,6	+ 5,1
	m- „ $\left[C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$	+ 26,9	+ 76,0	— 0,6
	p- „	+ 23,4	+ 66,3	— 9,7
V.	*o*-Brombenzoyl-*d*-Carvoxim	+ 26,0	+ 90,3	
$p = 5{,}5$	*m*- „ $\left[C_6H_4{<}{}^{Br}_{CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$	+ 18,2	+ 63,5	— 26,8
	p- „	+ 14,9	+ 51,9	— 11,6
VI.	*o*-Nitrobenzoyl-*d*-Carvoxim	inactiv		
$p = 4{,}6$	*m*- „ $\left[C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CO.NO:C_{10}H_{14}}\right]$	+ 20,7	+ 64,9	
	p- „	+ 17,3	+ 54,4	— 10,5

Im Allgemeinen ergiebt sich hieraus Folgendes:

a) Bezüglich des Einflusses der Stellung nimmt bei den Gruppen I., II., III. die Drehung in der Reihenfolge *o*, *m*, *p* zu, bei den Gruppen IV., V., VI. dagegen ab.

b) Die Einführung einer Methylgruppe hat bei I., II., III. eine Abnahme, bei IV. eine Zunahme der Activität zur Folge.

2. Die nachstehenden Ester der Ditoluylweinsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4(CH_3)(CO)O—CH—COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4(CH_3)(CO)O—CH—COOH \end{array}$$

sind von Frankland und Malcolm[1]) im geschmolzenen Zustande bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.

[1]) J. chem. Soc. 69, 1309 (1896).

Methylester	Temp. 100°		137°		183°	
o-Verbindung . . .	$[\alpha]_D = -68,0$		$-61,7$		$-52,8$	
m- „ . . .	$[\alpha]_D = -79,0$	11,0	$-70,6$	8,9	$-61,0$	8,2
p- „ . . .	$[\alpha]_D = -102,8$	23,8	$-91,5$	20,9	$-76,9$	15,9
Aethylester						
o-Verbindung . . .	$[\alpha]_D = -54,7$		$-50,4$		—	
m- „ . . .	$[\alpha]_D = -63,7$	9,0	$-58,7$	8,3	—	
p- „ . . .	$[\alpha]_D = -90,0$	26,3	$-81,5$	22,8	$-69,5$	

Hier steigen die Drehungen in der Ordnung *o*, *m*, *p*, und zwar ist die Differenz zwischen *o* und *m* immer kleiner, als diejenige zwischen *m* und *p*. Diese Verhältnisse bleiben bei verschiedenen Temperaturen die nämlichen.

3. Die specifischen Drehungen folgender Körper sind von Binz [Z. phys. Ch. **12**, 727 (1893)] aus Lösungen in Chloroform abgeleitet worden:

		$[\alpha]_D$	
o-Oxybenzylidenfenchylamin	$(p = 2,5)$. . .	$+66,0$	
p- „ $\left[C_6H_4<^{OH}_{CH:N.C_{10}H_{17}}\right]$	$(p = 1,3)$. . .	$+72,0$	6,0
o-Methoxybenzylidenfenchylamin	$(p = 5)$. . .	$+59,4$	
p- „ $\left[C_6H_4<^{O.CH_3}_{CH:N.C_{10}H_{17}}\right]$	$(p = 5)$. . .	$+78,1$	18,7

4. Walden [Z. phys. Ch. **17**, 245 (1895)] erhielt aus Lösungen in Eisessig ($c = 1$) für:

Aepfelsäuredi-*o*-Toluid	$[\alpha]_D = -66,5$	
„ -*p*- „	$-70,0$	3,5

In der Mehrzahl dieser Isomerien kommt somit der *p*-Verbindung eine höhere Drehung zu, als dem *o*-Körper.

Endlich sind Fälle bekannt, wo isomere Körper sogar entgegengesetzte Drehrichtung besitzen. Dies zeigt sich bei:

Dibenzoylglycerinsaurem Propyl:

$$\begin{matrix} H \\ C_3H_7.COO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2.O.CO.C_6H_5 \\ O.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

$[\alpha]_D^{15} = +21,0$

Diphenylacetylglycerinsaurem Methyl:

$$\begin{matrix} H \\ CH_3.COO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2.O.CO.CH_2.C_6H_5 \\ O.CO.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$$

$[\alpha]_D = -16,1$.

[Frankland u. MacGregor, J. chem. Soc. **69**, 104 (1896).]

Ferner bei den Isomeren der Santoningruppe, für welche aus Lösungen in Chloroform erhalten wurde:

Santonin	$[\alpha]_D = -171,4°$
Metasantonin	$+118,8$
Santonid	$+744,6$
Metasantonid	$-223,5$
Parasantonid	$+897,3$

[Carnelutti u. Nasini, B. **13**, 2208 (1880).]

c) *Stereoisomere Körper.*

80. Eine Reihe von Walden [Z. phys. Ch. **20**, 377 (1896)] ausgeführter Beobachtungen erstrecken sich auf die activen Amylester der Fumarsäure und Maleïnsäure, sowie Derivate derselben. Zu ihrer Darstellung hatte *l*-Amylalkohol gedient:

Diamylester	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff. $F-M$
der Fumarsäure [1])	+ 5,93	+ 15,17	+ 3,35
„ Maleïnsäure	+ 4,62	+ 11,82	
„ Chlorfumarsäure [1])	+ 5,78	+ 16,78	+ 5,08
„ Chlormaleïnsäure	+ 4,03	+ 11,70	
„ Bromfumarsäure	+ 5,99	+ 20,07	+ 4,71
„ Brommaleïnsäure	+ 4,58	+ 15,36	
„ Methylfumarsäure (Mesacons.)	+ 5,93	+ 16,01	+ 4,84
„ Methylmaleïnsäure (Citracons.)	+ 4,14	+ 11,17	
		Mittel:	4,50

Bei allen diesen Körpern zeigt sich, dass der fumaroiden Form eine um etwa 4,5 höhere Molecularrotation zukommt, als der maleïnoiden Form.

Geht man dagegen zu Verbindungen über, welche mit diesen Typen im Zusammenhange stehend, aber gesättigt (der Bernsteinsäurereihe angehörig) sind, so trifft nach Walden die obige Regel nicht mehr zu, wie bei folgenden:

Diamylester	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff. $F-M$
der *p*-Dimethylbernsteinsäure	+ 3,66	+ 10,47	+ 0,68
„ Anti- „	+ 3,42	+ 9,79	
„ Traubensäure	+ 3,37	+ 9,77	— 4,06
„ Mesoweinsäure	+ 4,77	+ 13,83	

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass nach §. 18, S. 60 ein Traubensäureester des activen Amylalkohols nicht existirt. Derselbe ist ein Gemenge von *d*- und *l*-weinsaurem Amylester, welche beiden Körper, da sie nicht Spiegelbilder von einander sind, keine Racemverbindung zu geben vermögen.

[1]) Frühere Beobachtungen von Walden [Z. phys. Ch. **15**, 638 (1894)] hatten für diese Verbindungen nachstehende Werthe ergeben:

Diamylester	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
der Fumarsäure	+ 5,69	+ 14,56	3,43
„ Maleïnsäure	+ 4,35	+ 11,13	
„ Chlorfumarsäure	+ 5,74	+ 16,67	3,31
„ Chlormaleïnsäure	+ 4,60	+ 13,36	

II. Homologe Reihen.

81. Die hier auftretenden Verhältnisse lassen sich aus folgenden Beobachtungen ersehen.

Aenderung der Molecularrotation mit der Zunahme um CH_2.

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
1.	Ameisensaures Amyl	+ 2,01	+ 2,33	
	Essigsaures „	2,53	3,29	+ 0,96
	Propionsaures „	2,77	3,99	+ 0,70
	N-Buttersaures „	2,69	4,25	+ 0,26
	N-Valeriansaures „	2,52	4,33	+ 0,08
	N-Capronsaures „	2,40	4,46	+ 0,13
	N-Heptylsaures „	2,21	4,42	— 0,04
	N-Caprylsaures „	2,10	4,49	+ 0,07
	N-Nonylsaures „	1,95	4,44	— 0,05
	Laurinsaures „	1,56	4,21	
	Palmitinsaures „	1,28	4,17	
	Stearinsaures „	1,27	4,49	
	[Guye u. Chavanne, C. r. **120**, 452. Bull. soc. chim. (3) **15**, 275 (1896).]			
2.	Valeriansäure	+ 13,64	+ 13,91	
	Valeriansaures Methyl	16,83	19,53	+ 5,62
	„ Aethyl	13,44	17,47	— 2,06
	„ N-Propyl	11,68	16,82	— 0,65
	„ N-Butyl	10,60	16,75	— 0,07
	[Guye u. Chavanne, C. r. **116**, 1454 (1893).]			
3.	Glycerinsaures Methyl	— 4,80	— 5,76	
	„ Aethyl	9,18	12,30	+ 6,54
	„ N-Propyl	12,94	19,15	+ 6,85
	„ N-Butyl	13,19	21,37	+ 2,22
	„ Heptyl	11,30	23,05	
	„ Octyl	10,22	22,28	— 0,77
	[Frankland und Mac Gregor, J. chem. Soc. **63**, 1415 (1893).]			
4.	Diacetylglycerinsaures Methyl . . .	— 12,04	— 24,56	
	„ Aethyl . . .	16,31	35,56	+ 11,00
	„ N-Propyl . .	19,47	45,17	+ 9,61
	[Frankland und Mac Gregor, J. chem. Soc. **63**, 1430.]			
5.	Dibenzoylglycerinsaures Methyl . . .	+ 26,89	+ 88,20	
	„ Aethyl . . .	26,58	90,90	+ 2,70
	„ N-Propyl . .	21,00	74,76	— 16,14
	[Frankland und Mac Gregor, J. chem. Soc. **69**, 104 (1896).]			

6.		I. $[\alpha]_D$	II. $[\alpha]_D$	III. $[\alpha]_D$
Aepfels.	Methyl	— 6,85	— 6,88	— 7,34
„	Aethyl	10,18	10,65	12,42
„	N-Propyl	11,62	11,60	13,70
„	N-Butyl	—	10,72	12,20
„	Amyl	9,92	—	—
„	Capryl	6,92	—	—

		I. $[M]_D$		II. $[M]_D$		III. $[M]_D$	
Aepfels.	Methyl	— 11,10		— 11,15		— 11,89	
„	Aethyl	19,35	+ 8,25	20,23	+ 9,08	23,56	+ 11,67
„	N-Propyl	25,32	+ 5,97	25,29	+ 5,06	29,87	+ 6,31
„	N-Butyl	—		26,38	+ 1,09	30,01	+ 0,14
„	Amyl	27,19		—		—	
„	Capryl	24,77	— 2,42	—		—	

I. Durch Esterificirung aus Säure und Alkoholen mittelst Schwefelsäure dargestellt. [Walden, Z. phys. Ch. **17**, 245 (1895).]

II. Darstellung wie bei I. [Anschütz u. Reitter, Z. phys. Ch. **16**, 493 (1895).]

III. Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbermalat dargestellt. [Purdie u. Williamson, J. chem. Soc. **69**, 818 (1896).]

7. Diacetyläpfels.	$[\alpha]_D$ I.	$[\alpha]_D$ II.	$[M]_D$ I.		$[M]_D$ II.	
Methyl . . .	— 22,92	— 22,86	— 46,76		— 46,64	
Aethyl . . .	22,52	22,60	52,25	+ 5,49	52,43	+ 5,79
N-Propyl . .	22,85	22,68	59,40	+ 7,15	58,96	+ 6,53
N-Butyl. . .	21,88	19,93	63,01	+ 3,61	57,38	— 1,58

[I. Walden, Z. phys. Ch. **17**, 245 (1895).]
[II. Anschütz u. Reitter, Z. phys. Ch. **16**, 493 (1895).]

8.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
d-Weinsaures Methyl	+ 2,14	+ 3,8	
„ Aethyl	7,66	15,7	+ 11,9
„ N-Propyl	12,44	29,0	+ 13,3

[M. A. Pictet, Arch. phys. nat. (3) **7**, 82 (1882).]

9.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
Chlorbernsteinsaures Methyl	+ 41,42	+ 74,8	
„ Aethyl	27,50	57,3	— 17,5
„ N-Propyl . . .	25,63	60,6	+ 3,3
„ N-Butyl	21,57	57,1	— 3,5
„ Amyl	21,56	63,1 (2 act. Rad.)	

[Walden, Z. phys. Ch. **17**, 245.]

10.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
Santonsäure	— 70,31	— 185,6	
Santonsaures Methyl	52,33	145,5	— 40,1
„ Aethyl	45,35	132,4	— 13,1
„ N-Propyl	39,34	120,4	— 12,0

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
Parasantonsäure	— 89,51	— 260,1	
Parasantonsaures Methyl	108,91	302,8	+ 42,7
„ Aethyl	99,98	291,9	— 10,9
„ N-Propyl	91,27	279,3	— 12,6

Abgeleitet aus Lösungen in Chloroform.
[Carnelutti u. Nasini, B. **13**, 2208 (1880).]

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
11. Fenchylamin (flüssig)	— 24,89	— 38,0	
Formylfenchylamin (p = 3,9) . .	36,56	66,0	+ 24,7
Acetyl „ (p = 4,6) . .	46,62	90,7	+ 20,2
Propionyl „ (p = 5,0) . .	53,16	110,9	+ 7,3
Butyryl „ (p = 1,8) . .	53,11	118,2	

Bestimmt aus Lösungen in Chloroform.
[Binz, Z. phys. Ch. **12**, 731 (1893).]

Aus der Vergleichung der Molecularrotationen $[M]$ vorstehender Körper ergeben sich folgende Verhältnisse:

Bei den homologen Estern nehmen die Werthe für $[M]$ mit steigendem Moleculargewicht der Alkoholradicale theils zu, theils ab.

Zunahme zeigen die Ester der Glycerinsäure (Nr. 3), Diacetylglycerinsäure (Nr. 4), Aepfelsäure (Nr. 6), Diacetyläpfelsäure (Nr. 7), und Weinsäure (Nr. 8); ferner die Amylester der Fettsäuren (Nr. 1) und die Fenchylderivate (Nr. 11).

Abnahme tritt auf bei den Estern der Valeriansäure (Nr. 2), Santonsäure und Parasantonsäure (Nr. 10).

Die Differenzen zwischen den Molecularrotationen zweier benachbarter Glieder der Reihe nehmen in den meisten Fällen successiv ab (Nr. 1, 2, 4, 6, 11), es übt daher das wachsende Moleculargewicht des Alkoholradicals einen immer kleiner werdenden Einfluss aus.

Die Wirkung scheint nach Nr. 1, 3 und 6 von einem gewissen Moleculargewicht an im umgekehrten Sinne einzutreten, so dass die Zunahme in Abnahme übergeht, und demnach in der homologen Reihe ein Glied sich findet, welches ein Maximum der Rotation besitzt.

Die grösste Aenderung findet beim Uebergang einer Säure in den ersten Ester statt (Nr. 2 und 10).

Unregelmässig ist der Verlauf bei Nr. 5 und 9.

III. Einfluss der Bindung der Kohlenstoffatome.

Die hierüber vorliegenden Erfahrungen sind folgende:

a) Uebergang von einfacher zu doppelter Bindung durch Austritt von 2 At. H.

82. Die in diesem Falle auftretende Rotationsänderung ist von Walden [1]) bei einer Reihe von flüssigen Estern des activen Amyls $CH(CH_3)(C_2H_5)-CH_2-$ untersucht worden, zu deren Darstellung linksdrehender Amylalkohol gedient hatte.

	$C_5H_{11} = A$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
N-Buttersaures Amyl	$CH_3-CH_2-CH_2-CO_2A$	+ 2,81	+ 4,43	2,19
Crotonsaures Amyl	$CH_3-CH=CH-CO_2A$	+ 4,24	+ 6,62	
Isobuttersaures Amyl	$CH_3-CH-CO_2A$ $\vert$ CH_3	+ 3,10	+ 4,90	0,57
Methacrylsaures Amyl	$CH_2=C-CO_2A$ $\vert$ CH_3	+ 3,51	+ 5,47	
Bernsteinsaures Diamyl	CH_2-CO_2A $\vert$ CH_2-CO_2A	+ 3,76	+ 9,71	5,46
Fumarsaures Diamyl	$CH-CO_2A$ $\Vert$ $CH-CO_2A$	+ 5,93	+ 15,17	
Chlorbernsteinsaures Diamyl	CH_2-CO_2A $\vert$ $CHCl-CO_2A$	+ 3,75	+ 10,98	5,80
Chlorfumarsaures Diamyl	$CH-CO_2A$ $\Vert$ $CCl-CO_2A$	+ 5,78	+ 16,78	
Methylbernsteins. Diamyl	CH_2-CO_2A $\vert$ $CH.CH_3-CO_2H$	+ 3,76	+ 9,99	6,02
Mesaconsaures Diamyl	$CH-CO_2A$ $\Vert$ $C.CH_3-CO_2A$	+ 5,93	+ 16,01	
Tricarballylsaures Triamyl	CH_2-CO_2A $\vert$ $CH-CO_2A$ $\vert$ CH_2-CO_2A	+ 4,01	+ 15,48	8,18
Aconitsaures Triamyl	$CH-CO_2A$ $\Vert$ $C-CO_2A$ $\vert$ CH_2CO_2A	+ 6,16	+ 23,66	
Hydrozimmts. Amyl	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2A$	+ 2,26	+ 4,98	11,38
Zimmtsaures Amyl	$C_6H_5-CH=CH-CO_2A$	+ 7,51	+ 16,36	

Bei allen diesen Körpern zeigt sich, dass der **Uebergang einer einfachen Kohlenstoffbindung in die doppelte eine Erhöhung des Drehvermögens zur Folge hat.**

[1]) Walden, Z. phys. Chem. 20, 569 (1896).

b) Uebergang von doppelter zu dreifacher Kohlenstoffbindung.

83. Für diesen Fall liegt bis jetzt nur folgendes, ebenfalls von Walden[1]) gegebenes Beispiel vor:

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff.
Zimmtsaures Amyl	$C_6H_5—CH{=}CH—CO_2A$	+ 7,51	+ 16,36	4,31
Phenylpropiols. Amyl	$C_6H_5—C{\equiv}C—CO_2A$	+ 5,58	+ 12,05	

Hier tritt somit eine Abnahme der Activität ein.

c) Uebergang von der kettenförmigen Kohlenstoffbindung zur ringförmigen.

84. Wie van't Hoff[2]) zuerst hervorgehoben hat, übt die Ringbindung einen erheblichen Einfluss auf die Grösse der Drehung aus, und sie kann auch das Zeichen derselben ändern.

Genaue Zahlenangaben sind hier erschwert, da die meisten Körper, welche in Betracht gezogen werden können, fest sind und ihre specifische Drehung mit dem Lösungsmittel und der Concentration schwankt. Die auftretenden Verhältnisse lassen sich zunächst aus folgenden Vergleichungen einiger Dicarbonsäuren mit ihren ringförmigen Anhydriden ersetzen:

Diacetylweinsäure	Wasser	c = 17,95	$[\alpha]_D$ = — 23,0
	„	c = 3,76	— 19,3
	Aethylalkohol	c = 7,37	— 23,6
	„	c = 3,27	— 21,5
Diacetylweinsäure-Anhydrid	Aceton	c = 11,66	$[\alpha]_D$ = + 59,7
	„	c = 4,40	+ 62,0
	Benzol	c = 2,09	+ 58,7
	„	c = 1,05	+ 63,1
Dibenzoylweinsäure (wasserfrei)	Aethylalkohol	c = 4,76	$[\alpha]_D$ = — 117,7
	Methylalkohol	c = 4,63	— 122,1
Dibenzoylweinsäure-Anhydrid	Aceton	c = 4,64	$[\alpha]_D$ = + 142,9

[M. A. Pictet, Jahresb. 1882, S. 856.]

In diesen beiden Fällen ist die Drehung des Anhydrids grösser als diejenige der Säure, und zugleich in der Richtung entgegengesetzt.

Ein anderes Verhalten tritt dagegen bei folgenden Körpern auf:

Chlorbernsteinsäure[3])	Essigäther	c = 10	$[\alpha]_D$ = + 52,7
	„	c = 6,66	+ 52,9
Chlorbernsteinsäure-Anhydrid	Essigäther	c = 10	$[\alpha]_D$ = + 30,9
	„	c = 5	+ 33,6

[Walden, Z. phys. Ch. **17**, 245 (1895).]

Hier ist die Drehung des Anhydrids kleiner als die der Säure und von der nämlichen Richtung.

[1]) Walden, a. a. O. — [2]) van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 109. — [3]) Die in Wasser gelöste Chlorbernsteinsäure besitzt

Vergleicht man die lactonbildenden Säuren der Zuckergruppe mit ihren Lactonen, so zeigt sich, wie bereits §. 75 erwähnt, bei den letzteren stets eine bedeutend stärkere Activität. Da das wahre Drehvermögen der Säuren sich wegen der auftretenden Multirotation nicht sicher bestimmen lässt, so haben Alberda van Ekenstein, Jorissen und Reicher [1]) die neutralen Alkalisalze untersucht, bei welchen keine Rotationsänderung eintritt und man die Drehung des activen Säure-Ions erhält. Die Lactone wurden möglichst schnell nach dem Auflösen geprüft, um den Einfluss der Multirotation zu vermeiden. Bei den Versuchen betrugen die Concentrationen in 100 ccm an Säure-Ionen 2 bis 6,5 g, an Lactonen 4 bis 10 g. Unter Zuziehung einiger weiterer Angaben von Fischer, Tollens u. A. geben die genannten Beobachter folgende Tabelle [2]):

	$[M]_D$ Säure-Ion	$[M]_D$ Lacton	Drehungsänderung
Ribonsäure	+ 2°	— 30°	32°
d-Gluconsäure	+ 16	+ 116	100
l-Mannonsäure	+ 20	— 97	117
d-Gulonsäure	— 27	+ 99	126
l-Gulonsäure	+ 27	— 99	126
Saccharinsäure	— 11	+ 152	163
Isosaccharinsäure	— 11	+ 102	113
d-Zuckersäure	+ 26	+ 77	51
Mannozuckersäure	+ 2	+ 354 [3])	352
α-Rhamnohexonsäure	+ 13	+ 163	150
α-Glucoheptonsäure	+ 16	— 112	128

Das Drehvermögen der ringförmig constituirten Lactone erweist sich somit immer sehr viel stärker, als dasjenige der Säure-Ionen, und oft in der Richtung entgegengesetzt. Die Drehungsänderung beträgt meist 100 bis 150°. Bestimmte Zahlenregelmässigkeiten lassen sich nicht erkennen.

Bei carbocyklischen und heterocyklischen Verbindungen erscheinen meist sehr hohe Drehwerthe, besonders wenn dieselben mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wie dies bei den Körpern der Santoningruppe und den Alkaloiden der Fall ist, z. B. [4]):

eine weit kleinere Drehung als die in Essigäther gelöste. Walden [B. 26, 215 (1893)] giebt folgende Zahlen:

Chlorbernsteinsäure	Wasser	$c = 16$	$[\alpha]_D = +20{,}6$
	„	$c = 6{,}4$	$+20{,}8$
	„	$c = 3{,}2$	$+21{,}3$

[1]) Alberda van Ekenstein, Jorissen u. Reicher, Z. phys. Ch. 21, 383 (1896). — [2]) Die hier aufgenommene Tabelle enthält die Mittelwerthe der in der Originalabhandlung enthaltenen Angaben. — [3]) Geltend für das Doppellacton $C_6H_6O_6$. — [4]) Die Literaturnachweise für die betreffenden Zahlen finden sich in dem Abschnitt: Rotationsconstanten.

			$[\alpha]_D$
Limonen-α-nitrosochlorid	in	Chloroform	+ 314°
„ -β- „	„	„	+ 241
Natriumnitrocampher	„	Wasser	+ 233
Metasantonid	„	Chloroform	— 224
Santonid	„	„	+ 745
Parasantonid	„	„	+ 897
Conchinin	„	Alkohol	+ 255
Thebaïn	„	„	— 219
Cupreïnsulfat	„	Wasser	— 290

Andererseits treten bei ringförmigen Körpern aber auch niedrige Drehungen auf, wie z. B.:

			$[\alpha]_D$
Tetrahydronaphtylendiaminchlorhydrat	in	Wasser	— 7,5
Benzoylhydrochlorcarvoxim	„	Essigäther	+ 9,9
Aconitin	„	Alkohol	+ 11,0
Cinchonicin	„	Wasser	+ 28,7
Cocaïn	„	Chloroform	— 16,3
Coniin		flüssig	+ 18,3

Endlich findet man hohe Drehungen auch bei nichtcyklischen Verbindungen, z. B.:

Cystin	in	Salzsäure	— 205,9
α-Phenylchloressigsäurechlorid	„	Schwefelkohlenstoff	+ 158,3

d) Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

85. Summirung der Drehwirkungen der asymmetrischen Gruppen. Optische Superposition. — Schon van't Hoff[1]) hatte bei Aufstellung der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff die Annahme gemacht, dass in Verbindungen, welche mehrere asymmetrische Gruppen enthalten, der optische Effect jeder einzelnen durch die andere nicht geändert wird und die Drehwirkungen derselben sich daher addiren oder subtrahiren, je nachdem sie ihrem Zeichen nach gleich oder entgegengesetzt sind.

Die Richtigkeit dieser Voraussetzung, welche allen Betrachtungen über die optischen Isomeren zu Grunde liegt, ist in neuerer Zeit durch Guye sowie Walden auf experimentellem Wege bewiesen worden. Dieselben stellten isomere flüssige Amylester theils aus activen, theils inactiven Materialien in folgenden drei Combinationen dar:

I. aus activer Säure und inactivem Alkohol
II. „ inactiver „ „ activem „
III. „ activer „ „ activem „

Der Ester III enthält dann die asymmetrischen Gruppen I und II vereinigt und es muss die Summe der specifischen Drehungen der Ester I und II gleich der specifischen Drehung des Esters III sein.

[1]) van't Hoff, Bull. soc. chim. [2] **23**, 298 (1875). Lagerung der Atome im Raume, 1. Aufl., 1877, S. 37; 2. Aufl., S. 120.

Wie die folgenden Versuche zeigen, tritt dieses Verhalten thatsächlich ein. Bei der Darstellung der Ester aus inactiver Säure oder inactivem Amylalkohol wurden die Racemformen dieser Körper benutzt (bezüglich der Racemisirung des Amylalkohols siehe §. 28).

Milchsäure-Amylester:

I.	*l*-milchsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	— 6,38°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 2,64
III.	*l*- „ *l*- „		— 3,93
		I + II =	— 3,74

[Walden, Z. phys. Ch. **17**, 721 (1895).]

Valeriansäure-Amylester:

I.	*d*-valeriansaures *i*-Amyl	α_D für $l = 0{,}5$ dm $=$	+ 4,40°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 1,22
III.	*d*- „ *l*- „		+ 5,32
		I + II =	+ 5,62

[Guye u. Gautier, C. r. **119**, 953 (1894).]

α-Oxybuttersäure-Amylester:

I.	*l*-oxybuttersaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	— 8,5°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 1,5
III.	*l*- „ *l*- „		— 7,3
		I + II =	— 7,0

[Guye u. Jordan, C. r. **120**, 632 (1895).]

Amylessigsäure-Amylester:

I.	*d*-amylessigsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	+ 4,36°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 1,54
III.	*d*- „ *l*- „		+ 5,64
		I + II =	+ 5,90

[Guye, C. r. **121**, 827 (1895).]

Phenylchloressigsäure-Amylester:

I.	*d*-phenylchloressigsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	+ 23,31°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 3,23
III.	*d*- „ *l*- „		+ 26,79
		I + II =	+ 26,54

[Walden, Z. phys. Ch. **17**, 722 (1895).]

Mandelsäure-Amylester:

I.	*l*-mandelsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	— 96,46°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 2,76
III.	*l*- „ *l*- „		— 94,02
		I + II =	— 93,70

[Walden, Z. phys. Ch. **17**, 721 (1895).]

Chlorbernsteinsäure-Diamylester:

I.	*d*-chlorbernsteinsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	+ 21,56°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 3,75
III.	*d*- „ *l*- „		+ 25,15
		I + II =	+ 25,31

[Walden, Z. phys. Ch. **17**, 723 (1895).]

Amylmalonsäure-Diamylester:

I.	*d*-amylmalonsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	+ 6,10°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 3,48
III.	*d*- „ *l*- „		+ 9,65
		I + II =	+ 9,58

[Guye, C. r. 121, 827 (1895).]

Aepfelsäure-Diamylester:

I.	*l*-äpfelsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	— 9,92°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 3,50
III.	*l*- „ *l*- „		— 6,88
		I + II =	— 6,42

[Walden, Z. phys. Ch. 17, 722 (1895).]

Weinsäure-Diamylester:			a.	b.
I.	*d*-weinsaures *i*-Amyl	$[\alpha]_D =$	+ 14,10°	+ 14,67°
II.	*i*- „ *l*- „		+ 3,37	+ 3,38
III.	*d*- „ *l*- „		+ 17,73	+ 18,61
		I + II =	+ 17,47	+ 18,05

[a. Walden, Z. phys. Ch. 17, 723 (1895).]
[b. Guye, C. r. 122, 932 (1896).]

Divalerylweinsäure-Diamylester (6 asymm. Kohlenstoffatome):

	Weinsäure	Valeryl	Amyl		
I.	*i*	*i*	*l*	$[\alpha]_D =$	+ 2,44°
II.	*i*	*d*	*i*		+ 3,48
III.	*d*	*i*	*i*		+ 6,42
IV.	*d*	*d*	*l*		+ 11,32
				I + II + III =	+ 12,34

[Guye u. Goudet, C. r. 122, 932 (1896).]

Endlich lässt sich die optische Superposition z. B. bei der Vergleichung folgender Körper erkennen, wenn der verschiedenen Zusammensetzung wegen die molecularen Drehungen $[M]$ in Betracht gezogen werden:

I.	Essigsaures Amyl	$[M]_D =$	+ 3,25°
II.	Amylessigsäure		+ 11,08
III.	Amylessigsaures Amyl ..		+ 14,02
		I + II =	+ 14,33

[Walden, Z. phys. Ch. 15, 638 (1894).]

Die grossen Verschiedenheiten, welche in der specifischen Drehung isomerer Zucker, z. B. der Hexosen oder ferner der Hexonsäuren auftreten, beruhen, wie schon van't Hoff[1]) angedeutet hat, offenbar auf der Summirung des Effectes der vier darin enthaltenen asymmetrischen Atomcomplexe, deren Drehvermögen ungleich stark und von entgegengesetzter Richtung ist. Zur Feststellung von Zahlen sind die vorhandenen Beobachtungen, auch z. B. die auf S. 264 angeführten Drehungen der Ionen lactonbildender Säuren noch nicht hinreichend.

[1]) Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 120.

IV. Abhängigkeit des Drehwerthes eines activen Atomcomplexes von den Massen der vier an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radicale. — Guye'sche Hypothese.

86. Ein Versuch, die Grösse und den Sinn der Drehung aus der Beschaffenheit der activen Molecüle abzuleiten, ist 1890 gleichzeitig von Ph. A. Guye[1]) sowie Crum Brown[2]) gemacht worden, und zwar unter Zugrundelegung der Tetraëdergestalt des asymmetrischen Complexes und der relativen Massen der vier Constituenten. Das Problem, welches besonders von Guye[3]) eingehend behandelt und in mathematische Form gebracht wurde, war geeignet, grosses Interesse zu erregen, und es hat dasselbe Veranlassung zu zahlreichen Versuchen gegeben.

Die von Guye[4]) 1893 in verallgemeinerter Form aufgestellte Hypothese ist folgende:

Für die Grösse und das Zeichen des Drehvermögens eines activen Molecüls ist maassgebend das sogenannte Asymmetrieproduct P, welches allgemein definirt „gleich ist dem Producte der sechs vom Schwerpunkte eines tetraëdrischen Schemas auf die sechs ursprünglichen Symmetrieebenen des regulären Tetraëders gehenden Senkrechten“. Je nach der Orientirung der vier mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen bestimmt sich P auf verschiedene Weise.

1. Ist das Tetraëder regulär und befinden sich die Radicale genau an den Ecken desselben, so hängt das Asymmetrieproduct allein ab von den Massen a, b, c, d der vier Gruppen, d. h. den chemischen Formelgewichten derselben. In diesem Falle leitet sich für P der Ausdruck[5]):

$$\text{(I)} \quad P = \frac{(a-b)\,(a-c)\,(a-d)\,(b-c)\,(b-d)\,(c-d)}{(a+b+c+d)^6}\,(l \,.\, sin\, \alpha)^6$$

ab, wobei der constante Factor $(l \,.\, sin\, \alpha)^6$ wegfallen kann[6]).

2. Die Massen a, b, c, d sind in verschiedenen Distanzen l, m, n, p vom Mittelpunkte des ursprünglichen Tetraëders gelagert, aber immer in der Richtung der Geraden, welche vom Centrum der Figur nach den vier Ecken des regulären Tetraëders gehen.

[1]) Guye, Erste Abh., C. r. **110**, 714 (1890). — [2]) Crum Brown, Proc. R. Soc. Edinb. **17**, 181 (1890). — [3]) Guye, C. r. **111**, 745 (1891); **114**, 473 (1892); **116**, 1133, 1378, 1451, 1454 (1893); **119**, 906 (1894); **120**, 157, 452, 632, 1274 (1895). Thèse. Paris 1891. Conférences de la Soc. chim. Paris 1891, p. 149. Arch. sc. phys. nat. [3] **26**, 97, 201, 333 (1891). Ann. chim. phys. [6] **25**, 145 (1892). Bull. soc. chim. [3] **9**, 403 (1893). — [4]) Ders., C. r. **116**, 1378, 1451. — [5]) Bezüglich der Ableitung der Formel muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. — [6]) In demselben bedeutet l die Distanz der vier Massen vom Centrum des Tetraëders und α den Winkel $54^0\ 44'$.

3. Die Massen a, b, c, d befinden sich in verschiedenen Entfernungen l, m, n, p vom Centrum des ursprünglichen Tetraëders, und ferner sollen sie in Folge gegenseitiger Wirkung auf einander seitlich verschoben sein, so dass die Geraden l, m, n, p mit jeder der sechs ursprünglichen Symmetrieebenen verschiedene Winkel ($\alpha_1 \ldots . \alpha_6$ für l; $\beta_1 \ldots . \beta_6$ für m; $\gamma_1 \ldots . \gamma_6$ für n; $\delta_1 \ldots . \delta_6$ für p) bilden.

Die für den Fall 2 und den ganz allgemeinen Fall 3 sich ableitenden complicirten Ausdrücke[1]) für P sind jedoch der Rechnung nicht zugänglich, da sie unbestimmbare Grössen (l, m, n, p, $\alpha \ldots \beta \ldots \gamma \ldots \delta \ldots$) enthalten. Man ist daher auf Formel I beschränkt, unter der Annahme, dass die in den Fällen 2 und 3 wirkenden Einflüsse zu gering seien, um wesentliche Störungen zu veranlassen.

Die obige Gleichung genügt den Anforderungen, dass:

a) das Product P Null werden muss, wenn zwei oder mehrere der Grössen a, b, c, d gleich sind, d. h. die Asymmetrie des Molecüls aufgehoben ist;

b) das Product gleich gross bleiben, aber das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen muss, wenn zwei der Werthe a, b, c, d mit einander vertauscht werden. Eine solche Umwechselung entspricht dem Uebergang der rechtsdrehenden Form eines Körpers in die isomere linksdrehende.

Den bei Variation der Gewichte a, b, c, d vor sich gehenden Aenderungen des Productes P müssen nun die Aenderungen des Drehvermögens parallel laufen. Nimmt man die Grössenordnung der Gruppengewichte zu

$$a > b > c > d$$

an, so sind, wenn a allmälig durch immer kleinere Werthe ersetzt wird und der ursprüngliche Körper z. B. rechtsdrehend ist, folgende Verhältnisse zu erwarten:

1. So lange noch $a > b$ ist, muss je nach den Zahlenverhältnissen entweder fortlaufende Verminderung der Rechtsdrehung oder erst Zunahme und nach Ueberschreitung eines Maximalpunktes Abnahme derselben stattfinden.

2. $a = b$. Eintreten von Inactivität.

3. $a < b$. Uebergang in steigende Linksdrehung bis zu einem Maximum, sodann Abnahme.

4. $a = c$. Zweiter Inactivitätsfall.

5. $a < c$. Auftreten von Rechtsdrehung, welche bis zu einem Maximum steigt und hierauf sich vermindert.

6. $a = d$. Dritter Inactivitätsfall.

7. $a < d$. Zunehmende Linksdrehung.

Bei der Prüfung dieser Voraussagungen schienen sich dieselben anfangs zu bestätigen. So konnte z. B. bei einigen homologen Reihen

[1]) Siehe die Originalabhandlung.

das vollständige oder wenigstens nahe Zusammentreffen eines Maximalpunktes der Drehung mit einem Maximalpunkte des Asymmetrieproductes nachgewiesen werden, wie dies der Fall war bei folgender von Guye und Chavanne[1]) gegebenen Tabelle, welche sich auf Beobachtungen von Frankland und Mac Gregor[2]) über Drehung von l-Glycerinsäureestern stützt. Die in Parallele gestellten Asymmetrieproducte P wurden, um bequeme Zahlen zu erhalten, mit 10^6 multiplicirt.

Glycerinsaures	*a* C(COOR)	*b* (CH_2OH)	*c* (OH)	*d* (H)	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$P.10^6$
N-Butyl	101	31	17	1	— 11,02[3])	— 17,9	347
N-Propyl	87	„	„	„	— 12,94	— 19,2	358
Aethyl	73	„	„	„	— 9,18	— 12,3	345
Methyl	59	„	„	„	— 4,80	— 5,8	289

Eine nahe, nur um ein Glied verschobene Coincidenz der Maximalpunkte zeigte sich bei folgenden von Guye und Chavanne[4]) untersuchten Valeriansäureestern:

Valeriansaures	*a* C(COOR)	*b* (C_2H_5)	*c* (CH_3)	*d* (H)	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$P.10^6$
N-Butyl	101	29	15	1	+ 10,60	+ 16,75	351
N-Propyl	87	„	„	„	11,68	16,82	364
Aethyl	73	„	„	„	13,44	17,47	374
Methyl	59	„	„	„	16,83	19,53	332
Valeriansäure . .	45	„	„	„	13,64	13,91	218

Ebenso bei den Amylestern der Fettsäuren[5]), wenn deren specifische Drehung mit dem Asymmetrieproduct verglichen wurde:

		$[\alpha]_D$	$P.10^6$
N-Laurinsaures	Amyl	+ 1,56	144
N-Nonylsaures	„	1,95	204
N-Caprylsaures	„	2,10	229
N-Heptylsaures	„	2,21	258
N-Capronsaures	„	2,40	289
N-Valeriansaures	„	2,52	321
N-Buttersaures	„	2,69	351
Propionsaures	„	2,77	373
Essigsaures	„	2,53	374
Ameisensaures	„	2,01	332

Vielfache weitere Prüfungen dieser Verhältnisse, an welchen sich

[1]) Guye u. Chavanne, C. r. 116, 1454. — [2]) Frankland u. Mac Gregor, J. chem. Soc. 63, 524 (1893). — [3]) Frankland u. Mac Gregor gaben indess später (J. chem. Soc. 63, 1417) für das N-Butylglycerat den corrigirten Werth $[\alpha]_D = -13{,}19$, $[M]_D = -21{,}4$ an, wodurch dieses Beispiel für die Bestätigung der Hypothese unbrauchbar wurde. — [4]) Guye u. Chavanne, C. r. 116, 1454. — [5]) Dies., C. r. 119, 906. Nimmt man die Zahlen für die molecularen Drehungen, so zeigen diese ein Maximum beim caprylsauren Amyl, also weit abliegend vom Maximum des Asymmetrieproductes.

ausser Guye[1]) noch eine grosse Reihe von Beobachtern[2]), besonders eingehend aber Walden[3]) betheiligten, führten allmälig zur Kenntniss zahlreicher Thatsachen, welche sich mit den Forderungen der Hypothese durchaus nicht vereinigen lassen. So traten namentlich folgende principielle Widersprüche hervor:

1. Verbindungen, in welchen zwei der Gruppen *a*, *b*, *c*, *d* gleiches Gewicht haben und die demnach inactiv sein sollten, besitzen häufig starkes Drehungsvermögen. Walden[4]) giebt hierfür zahlreiche Fälle an, z. B.:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Acetyläpfelsaures Dimethyl		
a *b* *c* *d*		
$C(CH_2 . COOCH_3)(CO . OCH_3)(O . C_2H_3O)(H)$	— 22,9	— 46,8
73 59 59 1		
Acetylmandelsaures Methyl		
$C(C_6H_5)(CO . OCH_3)(O . C_2H_3O)(H)$	— 146,4	— 304,5
77 59 59 1		
Propionylmandelsaures Aethyl		
$C(C_6H_5)(CO . OC_2H_5)(O . C_3H_5O)(H)$	— 113,7	— 268,3
77 73 73 1		
Propionyläpfelsaures Dimethyl		
$C(CH_2 . CO . OCH_3)(CO . OCH_3)(O . C_3H_5O)(H)$	— 22,9	— 50,0
73 59 73 1		
Isovaleryläpfelsaures Dipropyl		
$C(CH_2 . CO . OC_3H_7)(CO . OC_3H_7)(O . C_5H_9O)(H)$	— 21,7	— 65,5
101 87 101 1		

2. Eine Aenderung der Reihenfolge (Umtauschung) zweier Gruppengewichte, welche nach der Theorie Wechsel der Rotationsrichtung zur Folge haben sollte, bringt vielfach diese Wirkung nicht hervor. — So hat man z. B. nach Walden[5]):

[1]) Guye hatte ausser der specifischen und molecularen Rotation noch ein anderes Maass des Drehvermögens eingeführt, nämlich die Grösse:

$$[\delta] = \frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{\frac{M}{d}},$$

worin α der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge der Schicht, M das Moleculargewicht und d die Dichte der Substanz bedeuten. Gegen die Zulässigkeit dieser Formel sprach sich Aignan (C. r. **120**, 723) aus. — [2]) Le Bel, C. r. **114**, 304; **119**, 226. Bull. soc. chim. [3] **7**, 613, 801. Colson, C. r. **114**, 175, 417; **115**, 729, 948; **116**, 319, 818; **119**, 65; **120**, 1416. Bull. soc. chim. [3] **7**, 802; **9**, 1, 87, 195. Friedel, C. r. **115**, 763, 994; **116**, 351. Freundler, C. r. **115**, 509, 866; **117**, 556. Bull. soc. chim. [3] **7**, 804; **9**, 409, 680; **11**, 305, 366, 468, 470, 477. Ann. chim. phys. [7] **3**, 487. Simon, Bull. soc. chim. [3] **11**, 760. Purdie u. Walker, J. chem. Soc. **63**, 240. Frankland u. Mac Gregor, J. chem. Soc. **63**, 1416, 1430; **65**, 750. Piutti, Gazz. chim. **24**, II, 85. Binz, Z. phys. Ch. **12**, 733. Goldschmidt, Z. phys. Ch. **14**, 394. Wallach, L. A. **276**, 316, 322. — [3]) Walden, Z. phys. Ch. **15**, 638; **17**, 245, 705. — [4]) Ders., Z. phys. Chem. **17**, 245, 712 (1895). — [5]) Ders., Z. phys. Ch. **17**, 705. Die Verbindungen waren mit *l*-Mandelsäure dargestellt worden, und hatten daher die umgekehrte Drehrichtung, wie die in der Tabelle angegebene. Dasselbe gilt für die Aepfelsäureester.

Substanz	Reihenfolge der Gruppengewichte	Drehrichtung der Substanz	Vorzeichen d. Asymmetrieproductes
Mandelsäure $C(C_5H_5)(CO.OH)(OH)(H)$ 77 45 17 1	*a b c d*	+	+
Mandelsaures Amyl $C(C_6H_5)(CO.OC_5H_{11})(OH)(H)$ 77 115 17 1.	*b a c d*	+	—
Acetylmandelsäure $C(C_6H_5)(CO.OH)(O.C_2H_3O)(H)$ 77 45 59 1.	*a c b d*	+	—
Acetyläpfelsaures Dipropyl $C(CH_2.CO.OC_3H_7)(CO.OC_3H_7)(O.C_2H_3O)(H)$ 101 87 59 1 .	*a b c d*	+	+
Chloracetyläpfelsaures Dipropyl $C(CH_2.CO.OC_3H_7)(CO.OC_3H_7)(O.C_2H_2ClO)(H)$ 101 87 93,5 1	*a c b d*	+	—

Andererseits kann bei Vertauschung zweier Gruppengewichte Umkehrung der Rotationsrichtung eintreten, während das Asymmetrieproduct sein Vorzeichen nicht ändert; z. B.:

Substanz	Reihenfolge der Gruppengewichte	Drehrichtung der Substanz	Vorzeichen d. Asymmetrieproductes
Mandelsäure $C(C_6H_5)(CO.OH)(OH)(H)$ 77 45 17 1	*a b c d*	+	+
Phenylbromessigsäure $C(C_6H_5)(CO.OH)(Br)(H)$ 77 45 80 1	*c a b d*	—	+
Phenylbromessigsäurebromid $C(C_6H_5)(CO.Br)(Br)(H)$ 77 108 80 1	*b c a d*	—	+
Aepfelsaures Dimethyl $C(CH_2.CO.OCH_3)(CO.OCH_3)(OH)(H)$ 73 59 17 1	*a b c d*	+	+
Brombernsteinsaures Dimethyl $C(CH_2.CO.OCH_3)(CO.OCH_3)(Br)(H)$ 73 59 80 1	*c a b d*	—	+

3. Bei homologen Reihen gehen die Aenderungen des Drehvermögens und des Asymmetrieproductes in den meisten Fällen nicht parallel, sondern sind den mannigfachsten Abweichungen ausgesetzt.

Aus allen diesen Verhältnissen hat sich ergeben, dass die Grundlagen, auf welchen das Asymmetrieproduct beruht, nicht genügen. Es sind, wie schliesslich auch Guye [1]) findet, offenbar nicht die Massen der vier Gruppen allein, sondern auch ihre gegenseitige Lage, die Wirkungen, welche sie auf einander ausüben, ihre Configuration und endlich die Natur der Elemente auf die Grösse und den Sinn der Drehung von Einfluss. Wegen dieser Complicirtheit des Phänomens dürfte es daher auch auf anderen Wegen nicht möglich sein, die numerische Relation zwischen Drehung und atomistischem Bau der Molecüle jemals aufzudecken.

[1]) Guye u. Chavanne, Bull. soc. chim. [3] **15**, 195 (1895). Arch. phys. nat. [4] **1**, 54 (1896).

Vierter Theil.

Apparate und Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung.

87. Allgemeine Anforderungen. — Zur Berechnung der specifischen Drehung ist die experimentelle Ermittelung folgender Grössen nöthig:

1. Messung des Drehungswinkels α für einen bestimmten Lichtstrahl.
2. Messung der Länge l der Flüssigkeitsröhre in Decimetern.
3. Bestimmung des Gehaltes p an activer Substanz in 100 g Lösung.
4. Bestimmung des specifischen Gewichtes d der Lösung.
5. Bestimmung des Gehaltes c an activer Substanz in 100 ccm Lösung.

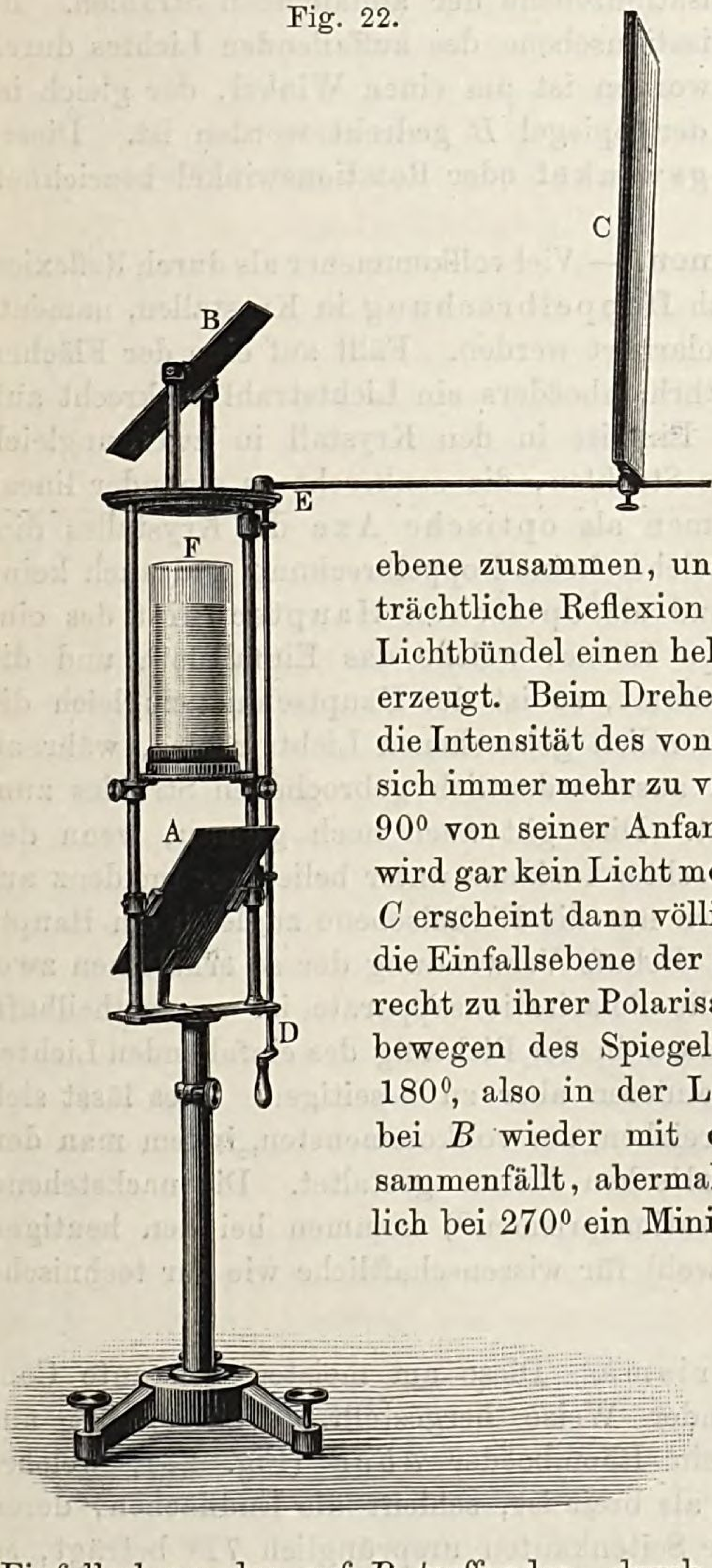
A. Ermittelung des Drehungswinkels.

88. Gewöhnliches und polarisirtes Licht. — Während bei einem gewöhnlichen Lichtstrahl die Schwingungen der Aethertheilchen successiv nach allen möglichen, senkrecht zum Strahl liegenden Richtungen erfolgen, findet bei einem geradlinig polarisirten Lichtstrahle die Schwingung der Aethertheilchen nur noch in einer einzigen Richtung statt. Ein solcher linear polarisirter Lichtstrahl wird sich also rings um seine Axe nicht mehr gleichförmig verhalten. Die Ebene, in welcher der Lichtstrahl polarisirt ist, wird als seine Polarisationsebene bezeichnet.

Die Umwandlung gewöhnlichen Lichtes in polarisirtes kann zunächst durch Reflexion hervorgebracht werden, was sich mit Hülfe des in Fig. 22 abgebildeten Apparates zeigen lässt. Lässt man ein Lichtbündel unter dem Einfallswinkel von 57° auf den schwarzen Glasspiegel A fallen, so werden die Strahlen vertical nach oben reflectirt und so polarisirt, dass ihre Polarisationsebene mit der Einfallsebene

zusammenfällt. Den Nachweis hierfür kann man mittelst des zweiten Spiegels *B* liefern. Die reflectirten Strahlen durchsetzen das zunächst leere Glasgefäss *F*, dessen Boden von einer planparallelen Glasplatte gebildet wird, und fallen wieder unter einem Einfallswinkel von 57⁰ auf den Spiegel *B*, der sammt dem durchscheinenden Papierschirm *C* mittelst des Griffes *D* und des Getriebes *E* um die Verticale als Axe gedreht werden kann. Steht der Spiegel *B* parallel mit dem Spiegel *A*, so fällt die Einfallsebene der auf *B* treffenden polarisirten Strahlen mit ihrer Polarisationsebene zusammen, und es erfolgt daher eine beträchtliche Reflexion der Strahlen, so dass das Lichtbündel einen hellen Fleck auf dem Schirm *C* erzeugt. Beim Drehen des Spiegels *B* fängt aber die Intensität des von ihm reflectirten Lichtes an, sich immer mehr zu vermindern, und wenn er um 90⁰ von seiner Anfangsstellung entfernt ist, so wird gar kein Licht mehr reflectirt und der Schirm *C* erscheint dann völlig dunkel[1]). Nunmehr steht die Einfallsebene der auffallenden Strahlen senkrecht zu ihrer Polarisationsebene. Durch Weiterbewegen des Spiegels *B* findet man, dass bei 180⁰, also in der Lage, wo die Einfallsebene bei *B* wieder mit der Polarisationsebene zusammenfällt, abermals ein Maximum, und endlich bei 270⁰ ein Minimum der Reflexion eintritt.

Fig. 22.



89. Drehung der Polarisationsebene.— Der Spiegel *B* (Fig. 22) werde in die Stellung grösster Dunkelheit gedreht, so dass also die Einfallsebene der auf *B* treffenden, durch den Spiegel *A* polarisirten Strahlen senkrecht zu ihrer Polarisationsebene steht. Wird nun das

[1]) Alles Licht wird nämlich in das Glas gebrochen und von der geschwärzten Hinterfläche absorbirt.

Gefäss *F* z. B. mit einer Rohrzuckerlösung gefüllt, so zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass der Schirm *C* plötzlich erhellt ist, und erst wieder Verdunkelung eintritt, wenn man den Spiegel *B* um einen gewissen Winkel dreht. Jetzt steht natürlich wieder die Einfallsebene bei *B* senkrecht zur Polarisationsebene der auffallenden Strahlen. Es folgt also, dass die Polarisationsebene des auffallenden Lichtes durch die Zuckerlösung gedreht worden ist um einen Winkel, der gleich ist demjenigen, um welchen der Spiegel *B* gedreht worden ist. Dieser Winkel wird als Drehungswinkel oder Rotationswinkel bezeichnet.

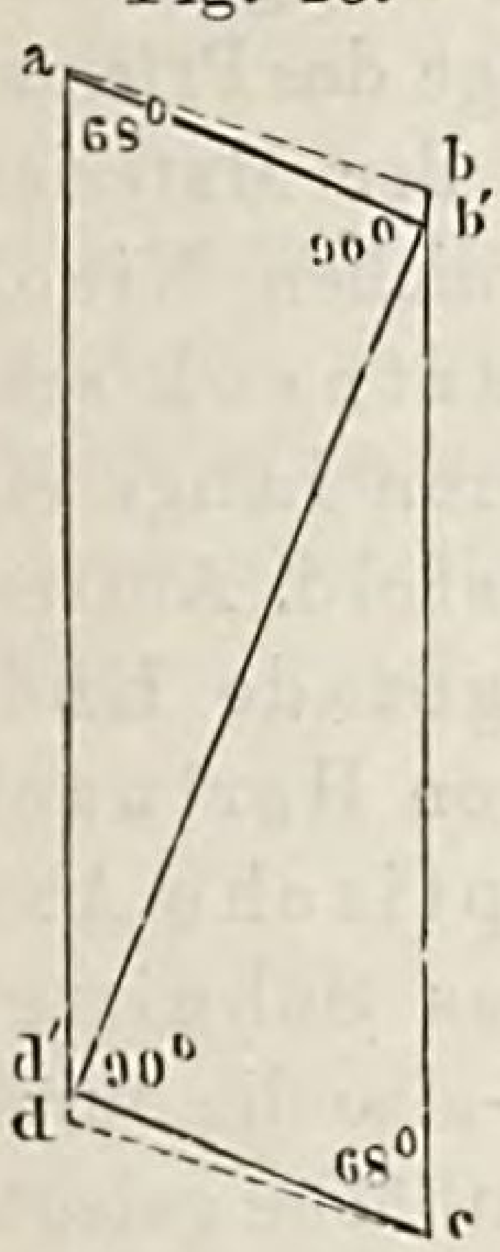
90. Kalkspathprismen. — Viel vollkommener als durch Reflexion kann ein Lichtbündel durch Doppelbrechung in Krystallen, namentlich Kalkspath, linear polarisirt werden. Fällt auf eine der Flächen eines natürlichen Kalkspathrhomboëders ein Lichtstrahl senkrecht auf, so zerfällt derselbe beim Eintritt in den Krystall in zwei ungleich stark gebrochene getrennte Strahlen, die senkrecht zu einander linear polarisirt sind. Definirt man als optische Axe des Krystalles diejenige Richtung, parallel welcher keine Doppelbrechung und auch keine Polarisation stattfindet, und als optischen Hauptschnitt des einfallenden Strahles diejenige Ebene, welche das Einfallsloth und die optische Axe in sich aufnimmt, so ist der Hauptschnitt zugleich die Polarisationsebene des ordentlich gebrochenen Lichtstrahles, während die Polarisationsebene des ausserordentlich gebrochenen Strahles zum Hauptschnitt senkrecht ist. Dies gilt auch noch genau, wenn der Strahl anstatt unter senkrechter Incidenz unter beliebiger Incidenz auf den Krystall auffällt, wofern nur die Einfallsebene zugleich ein Hauptschnitt des Krystalles ist. Behufs Verwendung der so erhaltenen zwei polarisirten Strahlen für die Polarisationsapparate ist es vortheilhaft, nur einen derselben, und zwar in der Richtung des einfallenden Lichtes austreten zu lassen, den anderen aber zu beseitigen. Dies lässt sich auf verschiedene Weise erreichen, am vollkommensten, indem man den Kalkspath zu einem Nicol'schen Prisma gestaltet. Die nachstehend näher besprochenen Polarisationsprismen [1]) kommen bei den heutigen Polarisationsapparaten sowohl für wissenschaftliche wie für technische Zwecke in Anwendung.

1. Nicol'sches Prisma. Diese am meisten bekannte Construction wird in folgender Weise hergestellt. Man spaltet aus wasserhellem Kalkspath ein Rhomboëder *abcd* (Fig. 23), welches reichlich dreimal so lang als breit ist, schleift die Endflächen, deren Neigungswinkel gegen die Seitenkanten ursprünglich 71° beträgt, so

[1]) Feussner, Ueber die Prismen zur Polarisation des Lichtes, Z. f. Instr. **4**, 41 (1884). Grosse, Ueber Polarisationsprismen, Z. f. Instr. **10**, 445 (1890). Halle, Ueber Herstellung Nicol'scher Prismen, V. d. D. Ges. f. Mech. u. Opt., S. 143 (1896).

ab, dass diese Winkel *a* und *c* 68^0 gross sind, und durchsägt das Prisma in der Richtung *b'd'*. Nachdem die Winkel *ab'd'* und *cd'b'* auf 90^0 geschliffen und die Schnittflächen polirt worden sind, werden diese beiden Flächen wieder in der ursprünglichen Lage mittelst Canadabalsam zusammengekittet. Schliesslich werden die Seitenflächen geschwärzt und das Nicol mittelst Kork in eine Messinghülse gefasst. Der optische Hauptschnitt des Prismas für alle auf die beiden Endflächen fallenden Strahlen ist die durch die optische Axe senkrecht zu den Endflächen gelegte Ebene.

Fig. 23.



Fällt nun z. B. ein Lichtstrahl, dessen Einfallsebene zugleich die optische Axe enthält, auf eine der Endflächen, so zertheilt er sich beim Eintritt in zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen. Falls der einfallende Lichtstrahl nur einen kleinen Winkel mit der Längsaxe des Prismas bildet, wird die ordentliche Componente an der Kittschicht total reflectirt, gegen die geschwärzten Seitenflächen geworfen und hier grösstentheils absorbirt, während die ausserordentliche Componente den Kitt durchsetzt und allein durch die zweite Endfläche, der Einfallsrichtung parallel, zum Austritt gelangt. Die Polarisationsebene des austretenden Strahles liegt senkrecht zum Hauptschnitt.

Betrachtet man jetzt durch das Nicol eine entfernte kleine leuchtende Fläche, wobei die durch das Nicol gehenden Strahlen mit seiner Längsaxe nur kleine Winkel bilden, so empfindet das Auge innerhalb eines gewissen kleinen Gesichtsfeldes gleichmässige Helligkeit, und die Polarisationsebenen der aus dem Nicol austretenden geradlinig polarisirten Strahlen weichen für die einzelnen Strahlenrichtungen in ihrer Orientirung nur wenig von einander ab, d. h. sie stehen alle innerhalb gewisser Grenzen senkrecht zum Hauptschnitt des Nicols. Man sagt daher immer kurz (wenn auch nicht vollkommen richtig), geht ein Lichtbündel durch ein Nicol, so ist das austretende Licht senkrecht zum Hauptschnitt geradlinig polarisirt[1]).

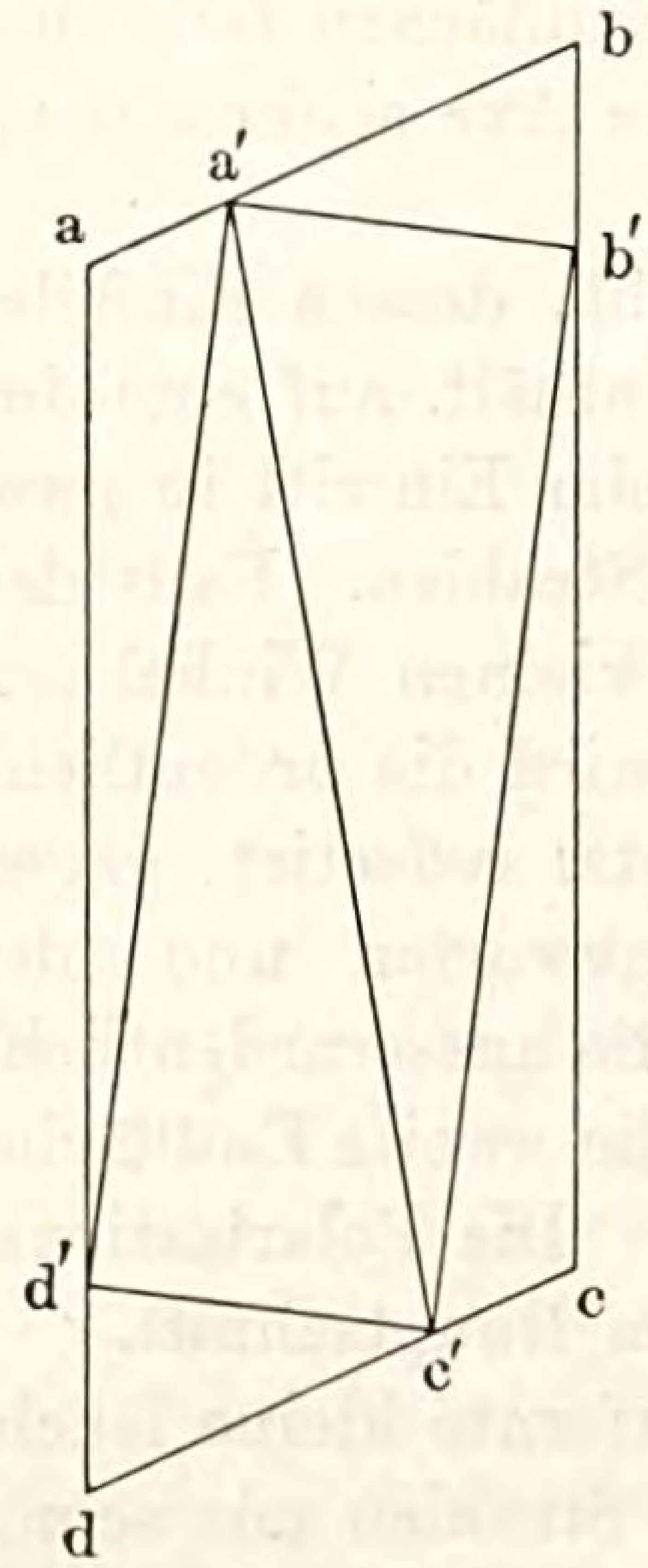
Die Polarisationsebene des aus einem Nicol tretenden Lichtes bestimmt man empirisch am einfachsten mit Hülfe eines drehbaren Glasspiegels. Man lässt die aus dem Nicol kommenden Lichtstrahlen unter einem Einfallswinkel von 57^0 auf einen Glasspiegel fallen und dreht letzteren um die Strahlen als Axe, bis Auslöschung des von dem Spiegel reflectirten Lichtes stattfindet. Alsdann steht nach §. 88 die Polarisationsebene des Nicols senkrecht zur Einfallsebene der Strahlen am Spiegel.

2. Prisma nach Hartnack-Prazmowski. Aus dem rohen

[1]) Näheres siehe Lippich, Ueber polaristrobometrische Methoden, Wien. Sitzungsber. II, 85, 268 (1882).

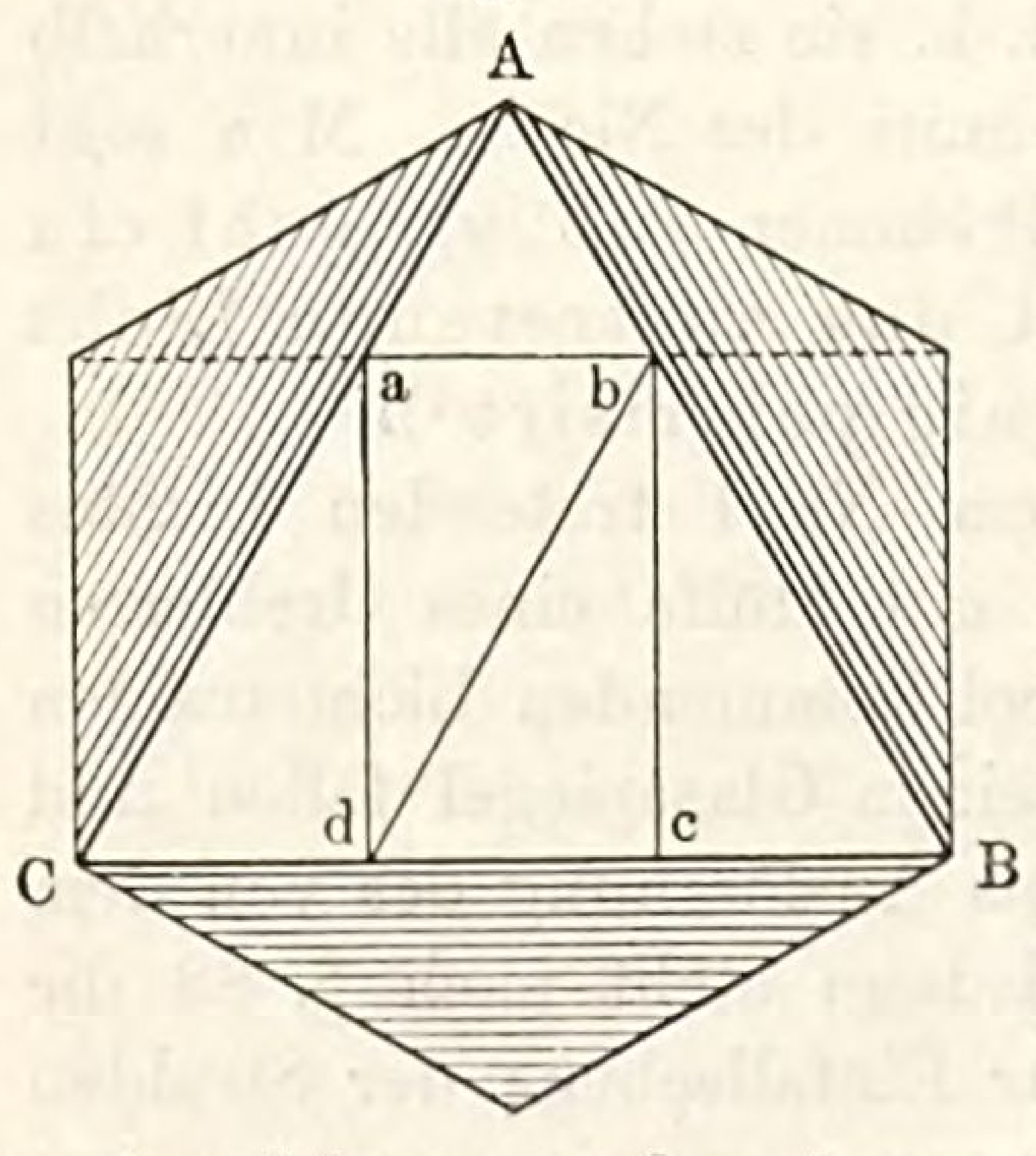
Krystall *abcd* (Fig. 24) wird das Prisma *a'b'c'd'* herausgeschnitten und in der Richtung *a'c'* durchsägt. Nachdem die Flächen *a'b'*, *c'd'* und die Schnittflächen *a'c'* geschliffen und polirt worden sind, werden die beiden Hälften wieder zusammengekittet. Je nachdem zum Kitten Canadabalsam, Leinöl oder ein anderer durchsichtiger Kitt angewendet wird, muss der Eintrittswinkel *b'a'c'* geändert werden, so dass die nützliche Länge des Prismas eine verschiedene ist. Ist auch der Materialverlust grösser als beim gewöhnlichen Nicol'schen Prisma, so besitzt das Hartnack'sche Prisma doch trotz seiner geringeren Länge ein bedeutend grösseres Gesichtsfeld. Ausserdem hat es auch den Vorzug, gerade Endflächen zu besitzen. Bei dem von Hartnack angegebenen Prisma steht die optische Axe senkrecht auf der Ebene des Schnittes *a'c'*, der optische Hauptschnitt ist also die durch die Längsaxe senkrecht zur Schnittfläche gelegte Ebene.

Fig. 24.



3. Prisma nach Glan [-Thompson] [1]. Einen noch grösseren Materialverlust als das vorhergehende Polarisationsprisma hat das Glan'sche Prisma. An einem regelrecht gespaltenen Krystall wird rechtwinklig zur optischen Axe auf beiden Seiten je eine Fläche *ABC* (Fig. 25) angeschliffen; senkrecht zu diesen Flächen wird dann das Prisma *abcd* herausgeschnitten und in der Richtung *bd* durchsägt. Nachdem die Flächen *ab*, *cd* und die Schnittflächen *bd* geschliffen und polirt worden sind, werden die beiden Hälften wieder zusammengekittet. Der Winkel *abd* hängt wiederum von dem angewendeten Kitt ab. Dieses Glan'sche Prisma übertrifft die beiden vorstehend verzeichneten durch wesentlich grössere Oeffnung bei entsprechender Länge, auch ist das Gesichtsfeld ein normales und symmetrisch zur Längsaxe des Prismas gelegen. Es ist daher dieses Prisma als die wissenschaftlich vollkommenste Form zu bezeichnen, und es kommt deswegen auch bei allen guten Apparaten als Polarisationsprisma zur Verwendung. Da die optische Axe des

Fig. 25.

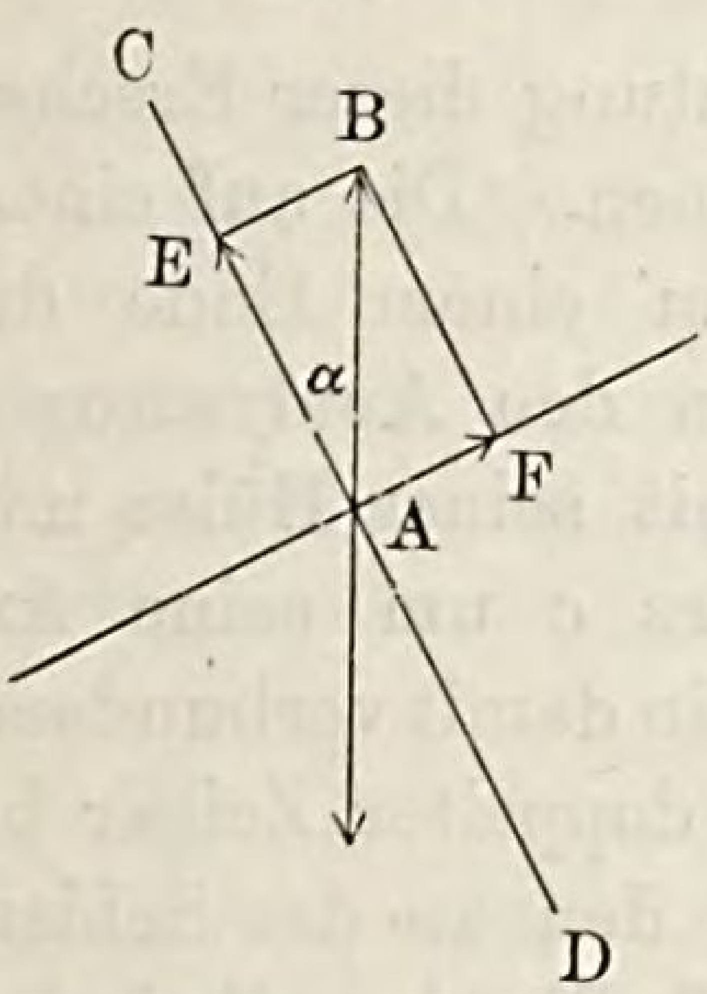


[1] Ein ähnliches Prisma hat auch Lippich construirt, Wien. Sitzungsber. II, **91**, 1079 (1885). Das Glan'sche Prisma mit Luftschicht ist mit dem obigen Prisma nicht zu verwechseln.

Prismas parallel den brechenden Kanten b und d der Kalkspathstücke orientirt ist, so ist der optische Hauptschnitt die durch die Längsaxe senkrecht zur Kante ab gelegte Ebene.

91. Polarisator und Analysator. — Geht natürliches, von irgend einer Lichtquelle kommendes Licht durch ein Nicol, so ist das austretende Licht, wie im vorigen Paragraphen gezeigt wurde, senkrecht zum Hauptschnitt geradlinig polarisirt. Einen solchen linear polarisirten Lichtstrahl kann man nun stets, ähnlich wie eine Kraft, in zwei wiederum linear polarisirte Componenten zerlegen, deren Polarisationsebenen auf einander senkrecht stehen. Fällt daher bereits linear polarisirtes Licht, dessen Polarisationsebene und Amplitude AB (Fig. 26) sei, auf ein Nicol, dessen Hauptschnitt CD mit AB den Winkel α bilde, so zerlege man das Licht in die beiden Componenten $AE = AB \cos \alpha$ und $AF = AB \sin \alpha$. Nur die letzte Componente, die senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, wird durchgelassen, während die Componente AE, die im Hauptschnitt polarisirt ist, durch das Nicol vollkommen ausgelöscht wird. Von einem ein Nicol'sches Prisma passirenden, linear polarisirten Lichtstrahl geht also jedesmal nur die zum Hauptschnitt senkrechte Componente hindurch, die um so geringer ausfällt, je kleiner der Winkel der Polarisationsebene des eintretenden Strahles mit dem Hauptschnitt des Nicols ist. Dreht man mithin das Nicol, so geht in der Stellung CD senkrecht zu AB alles Licht durch; dreht man dann weiter, so wird das Licht immer schwächer, und nach Drehung um 90^0 (CD parallel AB) ist Dunkelheit vorhanden. Bei noch weiterem Drehen nimmt die Intensität wieder zu, bei 180^0 ist volle Helligkeit u. s. w.

Fig. 26.

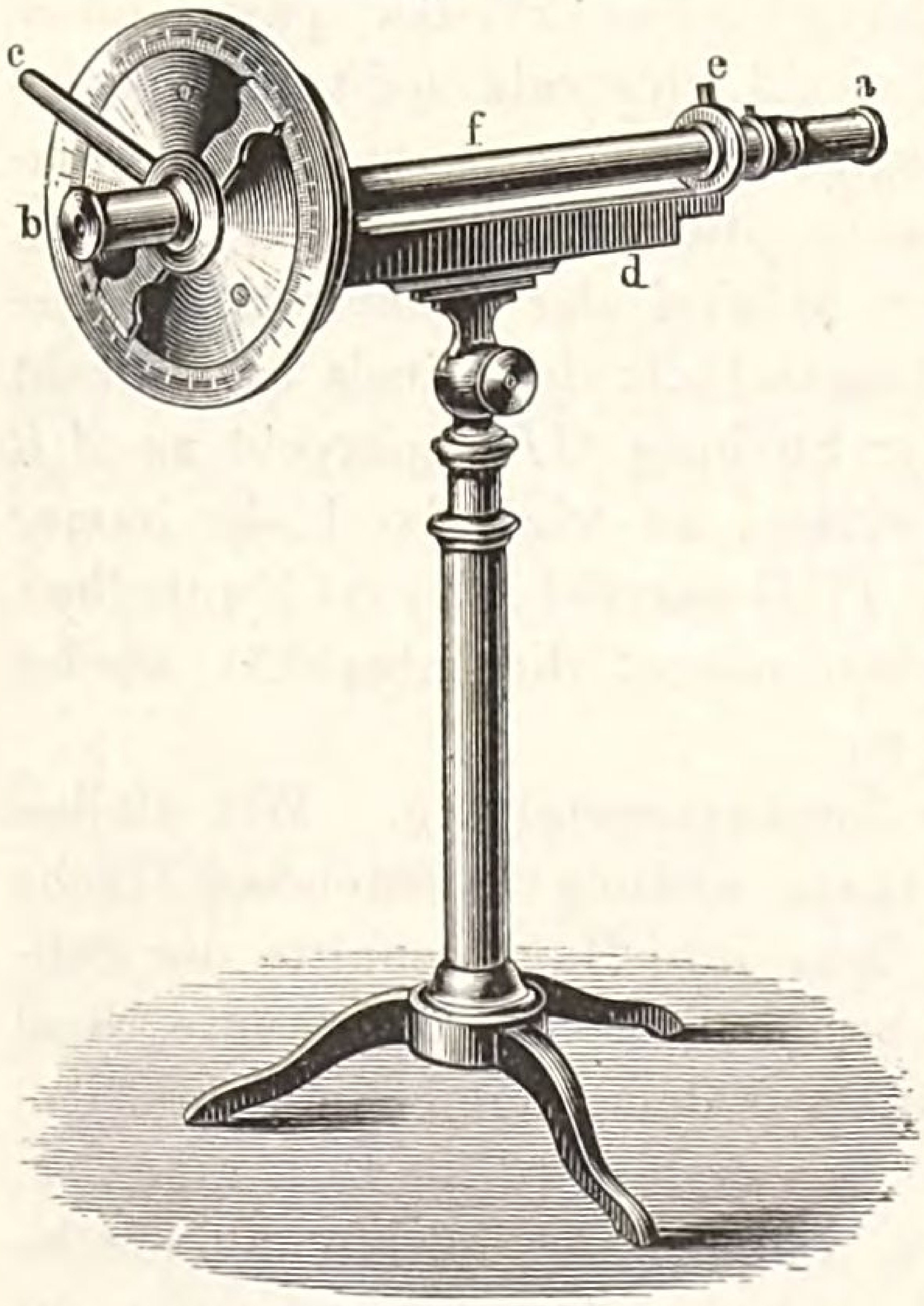


Man denke sich jetzt folgende Zusammenstellung. Wir stellen zwischen dem Auge und einer entfernten kleinen leuchtenden Fläche zwei Nicols hinter einander auf, so dass ihre Hauptschnitte der Sehrichtung parallel sind. Das der leuchtenden Fläche zugewandte Nicol sei fest aufgestellt, während das zweite, vor dem Auge befindliche Nicol sich um seine Längsaxe drehen lasse. Das erste wird als Polarisator, das zweite als Analysator bezeichnet. Das von der leuchtenden Fläche auf den Polarisator fallende Licht ist nach dem Durchgange senkrecht zum Hauptschnitt des Polarisators linear polarisirt. Dasselbe fällt nunmehr auf den Analysator. Dreht man diesen zunächst so, dass sein Hauptschnitt parallel mit demjenigen des Polarisators steht, so erleidet das bereits polarisirte Licht beim Durchgange durch den Analysator keine Zerlegung mehr, und das Auge sieht daher das Gesichtsfeld hell erleuchtet. Dasselbe ist der Fall, wenn der Analysator um 180^0 gedreht

wird, wobei die Hauptschnitte wieder parallel stehen. Wird sodann der Analysator so gestellt, dass sein Hauptschnitt sich mit demjenigen des Polarisators rechtwinklig kreuzt, so wird das polarisirte Licht ausgelöscht, da seine Polarisationsebene und der Hauptschnitt des Analysators zusammenfallen. Die in den Analysator eindringenden polarisirten Strahlen gehen nämlich als ordentliche Lichtstrahlen bis an die Kittschicht und werden hier durch Reflexion beseitigt. Es gelangt demnach kein Licht aus dem Analysator, und das Gesichtsfeld erscheint dunkel. Bei einer Drehung um 180° zeigt sich dasselbe. In allen den Fällen, wo die Hauptschnitte der beiden Nicols weder parallel noch senkrecht zu einander stehen, wird immer nur ein Theil des in den Analysator eintretenden polarisirten Lichtes hindurchgelassen, und zwar stets die Componente, die senkrecht zum Hauptschnitt des Analysators polarisirt ist.

92. Polarisationsapparat. — Zur Beobachtung dieser Erscheinungen kann der Fig. 27 abgebildete Apparat dienen. Die auf einem Stativ befindliche horizontale Schiene *d* trägt an einem Ende das polarisirende Nicol *a* in fester Lage, am anderen den Analysator *b*, welcher sich mit seiner Hülse mittelst des Griffes *c* um seine Axe drehen lässt. Ein damit verbundener einfacher oder doppelter Zeiger bewegt sich über den an der Schiene *d* befestigten Theilkreis. Zwischen die Nicols kann die Röhre *f* eingelegt werden, deren Enden durch Glasplatten geschlossen sind.

Fig. 27.



Man richtet zunächst den Polarisator *a* gegen eine Lichtquelle, und zwar soll der Einfachheit der Erscheinungen wegen eine solche angewandt werden, welche monochromatische Strahlen giebt, also z. B. ein Bunsenbrenner mit Kochsalzperle. Die Röhre *f* werde zunächst leer gelassen. Blickt man durch den Analysator und dreht denselben, so lässt sich leicht eine Stellung finden, bei welcher das Gesichtsfeld den Grad grösster Dunkelheit zeigt. Gesetzt es befinde sich hierbei der Zeiger beim Nullstrich der Theilung, so wird man, wie oben erörtert, während einer ganzen Kreisdrehung des Analysators die zweite Verdunkelung bei 180°, die beiden hellsten Lagen dagegen bei 90° und 270° finden. Zu den Beobachtungen eignen sich die dunkeln Stellungen besser als die

hellen, da schon eine kleine Bewegung des Nicols deutliche Veränderungen hervorruft.

Die Stellung des Analysators, bei welcher das Gesichtsfeld die grösste Dunkelheit besitzt, nennt man den Nullpunkt des Apparates. Bei dieser Stellung fällt die Polarisationsebene des aus dem Polarisator kommenden Lichtes mit dem Hauptschnitt des Analysators zusammen. Wird nun die Flüssigkeitsröhre f mit einer Rohrzuckerlösung gefüllt und in den Apparat eingelegt, so wird, wie bereits oben erörtert, die Polarisationsebene des aus dem Polarisator kommenden Lichtes durch die Zuckerlösung um einen gewissen Winkel α gedreht. Die Folge davon ist eine Erhellung des Gesichtsfeldes. Verdunkelung wird erst dann wieder eintreten, wenn man den Hauptschnitt des Analysators der gedrehten Polarisationsebene parallel stellt, d. h. wenn man den Analysator gleichfalls um den Winkel α dreht. Dieser Winkel α lässt sich nun am Theilkreise ablesen und ist gleich dem Rotationswinkel der Zuckerlösung. Hat man nach Einschaltung einer optisch activen Substanz den Analysator vom Nullpunkte aus im Sinne des Uhrzeigers zu drehen, um zu dem Punkte zu gelangen, bei welchem das durchgehende Licht verschwindet, so ist die Substanz rechtsdrehend; ist der Analysator im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers zu drehen, so ist die Substanz linksdrehend.

93. Bestimmung der Drehungsrichtung und des Drehungswinkels. — Mit Ausnahme des Wild'schen Polaristrobometers, das vier Nullpunkte besitzt, haben alle Polarisationsapparate zwei Nullpunkte, die um 180^0 von einander entfernt sind. Wir nehmen zunächst an, dass wir mit einem dieser letzteren Apparate arbeiten. Es soll nun mit Hülfe eines solchen Apparates Drehungsrichtung und Drehungswinkel einer activen Substanz bestimmt werden. Nach Einstellung des Apparates auf den Nullpunkt und Zwischenschaltung der activen Substanz möge der Analysator um $+\alpha^0$ (α sicher kleiner als 180^0), d. h. im Sinne des Uhrzeigers, gedreht werden, um das Gesichtsfeld wieder zu verdunkeln. Der abgelesene Winkel $+\alpha^0$ giebt dann noch nicht nothwendig die Drehung der Polarisationsebene an, da er ja bis auf ganze Vielfache von $\pm 180^0$ noch unbestimmt ist. Es lässt sich also nur behaupten, dass der Drehungswinkel der Substanz gleich $+\alpha^0 \pm n\,180^0$ ist, wo n Null oder eine ganze, noch näher zu bestimmende Zahl ist. Ueberschreitet im Falle einer festen Substanz die Schichtdicke nicht einige Millimeter, oder beträgt im Falle einer Flüssigkeit die Rohrlänge nicht mehr als 2 dm, so wird, falls sich die Substanz nicht durch eine aussergewöhnlich starke Activität auszeichnet, der Drehungswinkel kleiner als $\pm 180^0$ sein, so dass nur zwischen den beiden Winkeln $+\alpha^0$ und $+\alpha^0 - 180^0$ die Wahl bliebe. Um zwischen diesen beiden Winkeln zu entscheiden, untersucht man die gleiche Substanz in einer Schichtdicke, welche nur die Hälfte der vorigen ist, oder

man wendet im Falle von Lösungen bei gleicher Röhrenlänge eine Lösung von der halben Concentration der ursprünglichen an; jetzt muss sich der Drehungswinkel halb so gross wie vorher ergeben. Abgelesen werde der Winkel $+\beta^0$. Eine einfache Ueberlegung ergiebt dann Folgendes: Wird $\beta = \frac{\alpha}{2}$, so ist die Substanz rechtsdrehend mit dem Drehungswinkel α^0 bei ganzer Schichtdicke; wird $\beta = 90 + \frac{\alpha}{2}$, so ist die Substanz linksdrehend mit dem Drehungswinkel $\alpha^0 - 180^0$ bei ganzer Schichtdicke.

Sehr bequem lässt sich die Drehungsrichtung einer Flüssigkeit bestimmen, wenn man sie in die noch später zu beschreibende Schmidt-Haensch'sche Controlbeobachtungsröhre füllt, deren Länge veränderlich ist. Man stellt nach Einschaltung der gefüllten Röhre den Analysator auf Dunkelheit und verlängert die Röhre um ein Geringes, wodurch das Gesichtsfeld ein wenig aufgehellt wird. Hat man nun den Analysator um wenige Grade im Sinne des Uhrzeigers zu drehen, um wieder Dunkelheit zu bekommen, so ist die Flüssigkeit rechtsdrehend, hat man dagegen den Analysator um wenige Grade im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers zu drehen, so ist die Flüssigkeit linksdrehend.

Complicirter ist die Bestimmung der Drehungsrichtung und des Drehungswinkels einer activen Substanz mit Hülfe des Wild'schen Polaristrobometers, weil dasselbe vier um je 90^0 von einander entfernte Nullpunkte besitzt. Unter der Voraussetzung, dass der Drehungswinkel kleiner als $\pm 90^0$ ist, lässt sich durch ein ähnliches Verfahren wie vorher, indem man das eine Mal mit ganzer Schichtdicke, das zweite Mal nur mit halber Schichtdicke arbeitet, entscheiden, ob die Substanz rechtsdrehend oder linksdrehend ist, und gleichzeitig die Grösse des Drehungswinkels bestimmen. Sind aber Winkel bis zu $\pm 180^0$ möglich, so muss man zur endgültigen Entscheidung noch ein drittes Mal die Substanz in einer Schicht untersuchen, deren Dicke nur ein Viertel der ursprünglichen ist. Auch hier wäre die Anwendung einer Schmidt-Haensch'schen Controlbeobachtungsröhre vortheilhaft, deren Länge direct durch Zusammenschieben auf die Hälfte und den vierten Theil verkürzt werden könnte. Man beobachte die Stellung des Nicols immer nur im ersten Quadranten zwischen 0^0 und 90^0, und die Theilung auf der Kreisscheibe laufe in dem Sinne herum, dass man im Falle einer ganz geringen Rechtsdrehung der Polarisationsebene bei Beobachtung im ersten Quadranten kleine, bei 0^0 liegende Zahlen abliest. Man wird sich dann leicht von der Richtigkeit des Folgenden überzeugen: Ist die Ablesung bei ganzer Schichtdicke gleich α^0, ist sie ferner bei ein viertel Schichtdicke:

$= \frac{\alpha}{4}$, dann ist die Substanz rechtsdrehend mit dem Winkel α^0,

$= 22{,}5 + \frac{\alpha}{4}$, „ „ „ „ rechtsdrehend „ „ „ $90^0 + \alpha^0$,

$= 45 + \frac{\alpha}{4}$, „ „ „ „ linksdrehend „ „ „ $180^0 - \alpha^0$,

$= 67{,}5 + \frac{\alpha}{4}$, „ „ „ „ linksdrehend „ „ „ $90^0 - \alpha^0$;

hierbei beziehen sich die Winkel α, $90 + \alpha$, $180 - \alpha$, $90 - \alpha$ auf die ganze Schichtdicke.

a) Polarisationsapparate.

94. Polarisationsapparate und Saccharimeter. — Zur genauen Messung des Drehungswinkels sind verschiedene Instrumente construirt worden, die sich ihrem Zwecke nach in zwei Classen theilen. Man hat:

1. Die sogenannten Polarisationsapparate oder Polaristrobometer. Dieselben dienen für wissenschaftliche Zwecke zur Untersuchung aller activen Substanzen, besitzen eine Kreistheilung und verlangen homogene Lichtquellen.

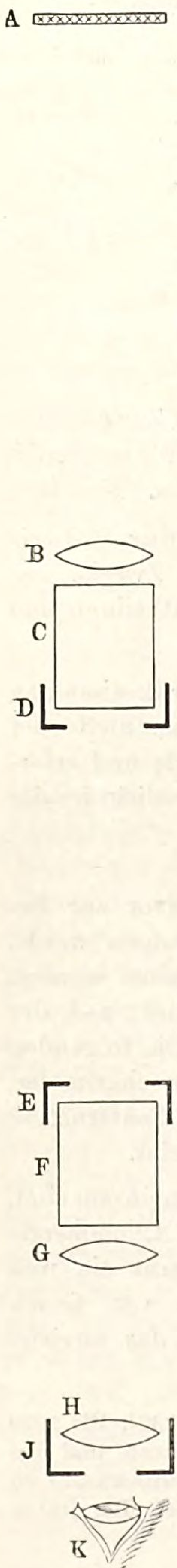
2. Die Saccharimeter. Dieselben sind speciell zur Bestimmung des Gehaltes von Zuckerlösungen eingerichtet, besitzen an Stelle der Kreistheilung eine Quarzkeilcompensation mit linearer Scala und erfordern nur gewöhnliches weisses Licht. Sie finden namentlich in der Zuckerindustrie Anwendung.

95. Aufbau der Polarisationsapparate. — Bevor zur Beschreibung der einzelnen Polarisationsapparate übergegangen werde, soll eine kurze Zusammenstellung der Forderungen gegeben werden, welche an einen guten Polarisationsapparat zu stellen sind, und der Strahlengang im Apparate genauer verfolgt werden [1]). Die folgenden Betrachtungen gelten für alle Polarisationsapparate und Saccharimeter, mit Ausnahme des Wild'schen Polaristrobometers, dessen Construction sich principiell von der aller anderen Apparate unterscheidet.

Diejenigen optischen Theile, welche allen Apparaten gemeinsam sind, sind in Fig. 28 (a. f. S.) dargestellt. Das von der Lichtquelle A kommende Licht tritt durch die Beleuchtungslinse B in den Apparat ein und wird durch den Polarisator C linear polarisirt. Dicht vor diesem befindet sich das kreisrunde Polarisatordiaphragma D, das anvisirt

[1]) Siehe auch Lippich, Wien. Sitzungsber. II, **85**, 268 (1882); **91**, 1059 (1885). Die obigen Betrachtungen über den Aufbau der Apparate und den Strahlengang sind bei allen genaueren Arbeiten unbedingt aufmerksam zu berücksichtigen, wenn man grobe systematische Fehler in den Resultaten ausschliessen will.

Fig. 28.



wird. Dann folgen das kreisrunde Analysatordiaphragma E, der Analysator F und ein Fernrohr. In der Figur ist ein gewöhnliches astronomisches Fernrohr gewählt mit dem Objectiv G, dem Ocular H und dem Oculardeckel J, vor dem sich die Pupille K des beobachtenden Auges befindet. Zunächst müssen die Theile B bis J zur Axe des Apparates richtig justirt sein. Da, wie wir gleich sehen werden, der durch den Apparat gehende Strahlencomplex, wenigstens bei der jetzt üblichen Construction der Apparate, durch die beiden Diaphragmen D und E begrenzt wird, und alle auf ihre Drehung hin zu untersuchenden Körper in den Raum zwischen D und E gebracht werden müssen, so wollen wir unter Axe des Apparates von jetzt ab die Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Diaphragmen D und E verstehen. Zu dieser Verbindungslinie müssen nun auch die übrigen optischen Theile richtig centrirt sein. Während bei der Beleuchtungslinse B die Centrirung nur eine ungefähre zu sein braucht, muss der Polarisator C so justirt sein, dass sein optischer Hauptschnitt der Axe des Apparates genau parallel liegt. Was die Grösse der beiden Diaphragmen D und E betrifft, so sind dieselben entsprechend kleiner als die Querdimensionen der Prismen C und F zu wählen, damit noch ein hinreichend breiter Theil von etwa 2 mm an den Seitenkanten der Prismen verdeckt bleibt.

Während bei den Saccharimetern alle optischen Theile mit Ausnahme des in der Richtung der Axe verschiebbaren Oculars HJ festliegen, sind bei den Polarisationsapparaten die Theile E bis J um eine gemeinschaftliche Axe drehbar. Diese Drehungsaxe, welche höchstens um wenige Minuten schleudern darf, muss mit der Axe des Apparates genau zusammenfallen. Dies ist unschwer zu erreichen bei den kleineren Polarisationsapparaten, die, wie die Saccharimeter, im Ganzen auf die Drehbank kommen, schwieriger dagegen bei den grösseren Polarisationsapparaten, die aus den beiden ganz getrennten Theilen B bis D und E bis J bestehen. Hier kann es vorkommen, dass bei sonst ausgezeichneten Apparaten die Neigung der Drehungsaxe gegen die Axe des Apparates bis zu zehn und mehr Minuten beträgt. Um einen solchen Fehler zu vermeiden, muss man das Diaphragma D erst nach Befestigung der beiden Hälften des Apparates auf der Unterlage anbringen und dann erforderlichen Falles excentrisch zu seinem Gewinde.

Der optische Hauptschnitt des Analysators *F* muss wieder der Axe des Apparates respective der Drehungsaxe genau parallel sein, während die Forderung, dass die Drehungsaxe zugleich die optische Axe des Fernrohres *GHJ* sei, wohl immer in genügender Weise erfüllt sein wird.

Vor Allem ist darauf zu achten, dass die Orientirung der beiden Prismen *C* und *F* zu einander eine ganz unveränderliche sei, da anderenfalls beständige Nullpunktsschwankungen eintreten werden. Die Prismen müssen daher bei den Saccharimetern unveränderlich festliegen, während bei den Polarisationsapparaten der optische Hauptschnitt des drehbaren Analysators immer der Axe des Apparates parallel bleiben muss. Ein Kriterium dafür, ob bei den Polarisationsapparaten die Prismen fehlerfrei und richtig justirt sind, bieten die folgenden beiden Untersuchungen. Erstens müssen die beiden Nullpunkte des Apparates genau um 180° von einander entfernt sein; nimmt man zweitens bei der Messung eines grösseren Drehungswinkels (etwa 90°) die Beobachtungen an den beiden um 180° entfernten Einstellungspunkten vor, so müssen die beiden Werthe für den Drehungswinkel gleich sein.

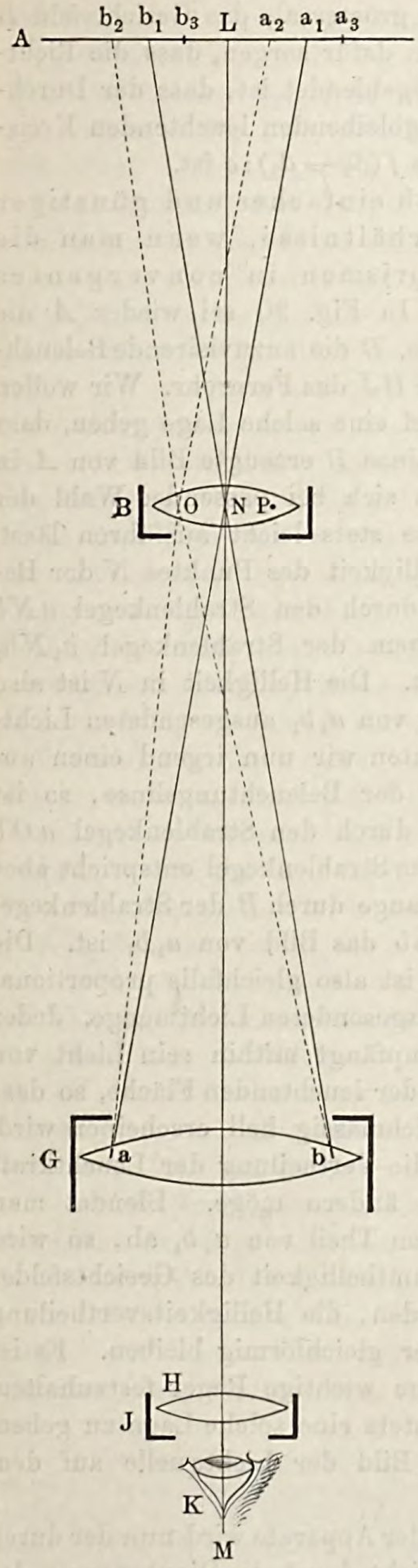
Während bei den kleineren Polarisationsapparaten zumeist der Theilkreis bei der Drehung des Analysators ruht und die Nonien sich bewegen, dreht sich bei den grösseren Polarisationsapparaten der Theilkreis mit dem Analysator. Um die unvermeidlichen Theilungsfehler des Theilkreises eliminiren zu können, versieht man den Analysator mit einer Fassung, die unabhängig vom Theilkreise oder aber der Hülse, mit der die Nonien fest verbunden sind, um 360° drehbar ist, was sich ja leicht ausführen lässt. Man kann dann den Nullpunkt des Apparates an jede beliebige Stelle des Theilkreises bringen und daher den Drehungswinkel an verschiedenen Stellen des Theilkreises messen. Um die Excentricität des Theilkreises zu eliminiren, d. h. den Fehler, welcher daher rührt, dass die Drehungsaxe nicht genau durch den Mittelpunkt der Kreistheilung geht, sind stets zwei gegenüberliegende, um circa 180° von einander entfernte Ablesevorrichtungen angebracht. Man muss also jedesmal beide Nonien beobachten und dann das Mittel aus den Winkeln nehmen, die jeder Nonius angiebt; bei der doppelten Ablesung werden natürlich zugleich auch die Ablesungsfehler verringert. Ferner muss die Ebene des Theilkreises senkrecht zur Drehungsaxe sein; anderenfalls würde man für gleiche Drehungswinkel an verschiedenen Stellen des Theilkreises verschiedene Werthe erhalten. Doch ist zumeist ein solcher Fehler nicht zu befürchten, da es für den Mechaniker keine Schwierigkeit bietet, die obige Forderung in genügender Weise zu erfüllen.

96. Strahlengang in den Polarisationsapparaten. — Will man die ausserordentliche Genauigkeit, welche sich mit guten Polari-

sationsapparaten erreichen lässt, wirklich auch erzielen, so muss man vor Allem für einen vollkommen correcten Strahlengang durch den Apparat bis in das Auge des Beobachters sorgen. Bei allen genaueren Polarisationsapparaten und Saccharimetern wird nun ein Gesichtsfeld anvisirt, das aus zwei oder mehr Einzelfeldern besteht, deren Helligkeiten mit einander zu vergleichen sind. Soll die Empfindlichkeit dieser Einstellungsmethode voll ausgenutzt werden, so muss erstens die Helligkeit jedes Einzelfeldes eine ganz gleichmässige sein, und zweitens müssen bei ruhendem Apparat die Helligkeitsverhältnisse der Einzelfelder immer die gleichen bleiben, oder anders ausgedrückt, die Helligkeitsvertheilung im ganzen Gesichtsfelde muss immer gleichförmig bleiben. Beide Forderungen wären leicht zu erfüllen, wenn die Lichtquelle in ihren verschiedenen Theilen eine ganz gleichmässige Helligkeit besitzen würde. Dies wird aber niemals vollkommen der Fall sein, und es soll deshalb nunmehr untersucht werden, wie der Strahlengang im Apparate beschaffen sein muss, damit die beiden obigen Forderungen trotz aller Veränderungen und Ungleichmässigkeiten der Vertheilung der Leuchtkraft in der Lichtquelle stets erfüllt sind. Wir wollen hierbei nur voraussetzen, dass jeder leuchtende Punkt der Lichtquelle nach allen Richtungen gleichviel Licht aussendet. Diese Annahme wird dann stets zutreffen, wenn die hier in Betracht kommende, nur kleine Fläche der Beleuchtungslinse sich in grösserer Entfernung von der leuchtenden Fläche befindet, was also von nun ab vorausgesetzt werden soll.

Um die folgenden Betrachtungen zu vereinfachen, denken wir uns zunächst in der Fig. 28 die beiden Polarisationsprismen C und F entfernt und die beiden Diaphragmen D und E dicht an die Linsen B und G gerückt, so dass wir also im Wesentlichen nur die leuchtende Fläche A (Fig. 29), die Beleuchtungslinse B, die nunmehr anvisirt wird, und das Fernrohr GHJ übrig behalten. Wir betrachten zuerst den Strahlengang in dem Falle, dass die Polarisationsprismen in paralleles Licht gestellt sind. Um diesen Fall zu verwirklichen, wählen wir eine Beleuchtungslinse von grösserer Brennweite und stellen in ihre Focalebene die leuchtende Fläche. Es befinde sich also A in der Brennebene der Linse B. Die Axe des Apparates sei LM. Die Helligkeit, unter welcher ein Flächenelement im Punkte N der anvisirten Beleuchtungslinse gesehen wird, ist durch den Strahlenkegel aNb bestimmt, wofern man die leuchtende Fläche genügend gross voraussetzt und dafür sorgt, dass alle im Strahlenkegel aNb vorhandenen Strahlen auch wirklich durch das Fernrohr hindurch in das Auge des Beobachters gelangen. Da nun alle in dem Strahlenkegel aNb vorhandenen Strahlen vor dem Durchgange durch die Linse B den Strahlenkegel $a_1 N b_1$ bilden, so ist die Helligkeit in N proportional der Lichtmenge, die von dem Theile $a_1 b_1$ der leuchtenden Fläche ausgesendet

Fig. 29.

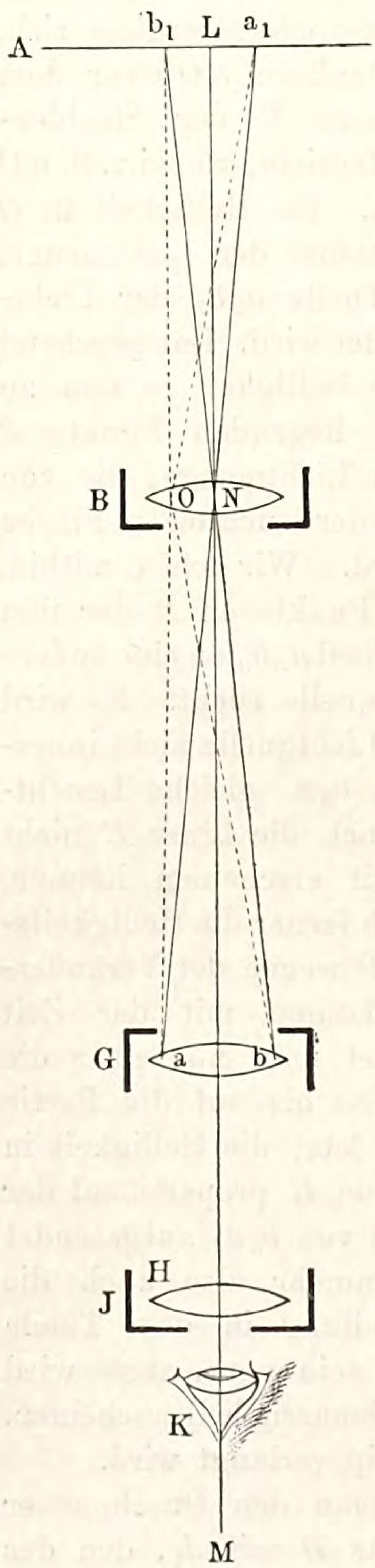


wird. Betrachten wir jetzt einen Randpunkt O der anvisirten Beleuchtungslinse, so ist seine Helligkeit durch den Strahlenkegel $a\,O\,b$ bestimmt. Beachtet man nun, dass sich A in der Brennebene von B befindet, so ergiebt sich, dass dem Strahlenkegel $a\,O\,b$ vor dem Durchgange durch B der Strahlenkegel $a_2\,O\,b_2$ entspricht, wobei z. B. $a\,O$ parallel $a_2\,N$ ist. Die Helligkeit in O ist also proportional der Lichtmenge, die von dem Theile $a_2\,b_2$ der Lichtquelle ausgesendet wird. Entsprechend ergiebt sich die Helligkeit in dem zu O symmetrisch liegenden Punkte P proportional der Lichtmenge, die von dem Theile $a_3\,b_3$ der leuchtenden Fläche ausgesendet wird. Wir sehen mithin, dass für jeden Punkt von B der ihm entsprechende Theil $a_n\,b_n$ an eine andere Stelle der Lichtquelle rückt. Es wird daher, falls die Lichtquelle nicht innerhalb der Partie $b_2\,a_3$ gleiche Leuchtkraft besitzt, auch die Linse B nicht gleichförmig hell erscheinen können, und es wird sich ferner die Helligkeitsvertheilung in B wegen der Veränderlichkeit der Flamme mit der Zeit ändern. Blendet man nun aber die leuchtende Fläche bis auf die Partie $b_3\,a_2$ ab, so ist jetzt die Helligkeit in jedem Punkte von B proportional der Lichtmenge, die von $b_3\,a_2$ ausgesendet wird. Wie nunmehr also auch die Helligkeitsvertheilung in dem Theile $b_3\,a_2$ beschaffen sein mag, stets wird die Linse B gleichmässig hell erscheinen, wie es im Princip verlangt wird.

Bezeichnet man den Durchmesser des Diaphragmas B mit d_1, den des Diaphragmas G mit d_2, den Abstand der beiden Diaphragmen mit c und die Brennweite der Linse B mit f, so ergiebt eine einfache Betrachtung, dass der Durchmesser e der Blende der

Lichtquelle, d. h. die Grösse $b_3 a_2$, bestimmt wird durch den Ausdruck $e = f(d_2 - d_1) : c$. Soll also die Linse B gleichmässig hell erscheinen, so muss man vor Allem das Objectiv G grösser als das Gesichtsfeld B wählen und dann dafür sorgen, dass die Lichtquelle so weit abgeblendet ist, dass der Durchmesser der übrigbleibenden leuchtenden Kreisfläche kleiner als $f(d_2 - d_1) : c$ ist.

Fig. 30.



W e s e n t l i c h einfacher und günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man die Polarisationsprismen in convergentes Licht stellt. In Fig. 30 sei wieder A die leuchtende Fläche, B die anzuvisirende Beleuchtungslinse und GHJ das Fernrohr. Wir wollen der Lichtquelle A eine solche Lage geben, dass das durch die Linse B erzeugte Bild von A in G entsteht, was sich bei passender Wahl der Beleuchtungslinse stets leicht ausführen lässt. Dann ist die Helligkeit des Punktes N der Beleuchtungslinse durch den Strahlenkegel aNb bestimmt, welchem der Strahlenkegel $a_1 N b_1$ gleichwerthig ist. Die Helligkeit in N ist also proportional der von $a_1 b_1$ ausgesendeten Lichtmenge. Betrachten wir nun irgend einen anderen Punkt O der Beleuchtungslinse, so ist seine Helligkeit durch den Strahlenkegel $a O b$ bestimmt. Diesem Strahlenkegel entspricht aber vor dem Durchgange durch B der Strahlenkegel $a_1 O b_1$, da ja ab das Bild von $a_1 b_1$ ist. Die Helligkeit in O ist also gleichfalls proportional der von $a_1 b_1$ ausgesendeten Lichtmenge. Jeder Punkt von B empfängt mithin sein Licht von der Partie $a_1 b_1$ der leuchtenden Fläche, so dass die Linse B gleichmässig hell erscheinen wird, wie sich auch die Vertheilung der Leuchtkraft in der Flamme ändern möge. Blendet man z. B. irgend einen Theil von $a_1 b_1$ ab, so wird zwar die Gesammthelligkeit des Gesichtsfeldes B geringer werden, die Helligkeitsvertheilung in B aber immer gleichförmig bleiben. Es ist demnach als eine wichtige Regel festzuhalten, der Lichtquelle stets eine solche Lage zu geben, dass durch die Beleuchtungslinse ein Bild der Lichtquelle auf dem Fernrohrobjectiv entworfen wird.

Bei der jetzt üblichen Construction der Apparate wird nun der durch den Apparat gehende Strahlencomplex nicht durch die Diaphragmen der

Beleuchtungslinse und des Fernrohrobjectivs begrenzt, sondern durch das Polarisator- und Analysatordiaphragma, und es wird das Polarisatordiaphragma anvisirt, das also gleichmässig hell erscheinen muss. Letzteres wird dann stets der Fall sein, wenn man, wie sich nunmehr ohne Weiteres einsehen lässt, der Lichtquelle eine solche Lage giebt, dass durch die Beleuchtungslinse ein Bild der Lichtquelle auf dem Analysatordiaphragma entworfen wird[1]), vorausgesetzt natürlich, dass keines der zwischen Polarisator- und Analysatordiaphragma möglichen Strahlenbündel in seinem Verlaufe, sowohl rückwärts bis zur Lichtquelle als auch vorwärts bis ins Auge verfolgt, eine partielle Abblendung erleidet. Man muss also, wie sich leicht ableiten lässt, einerseits das Diaphragma l der Beleuchtungslinse grösser als $(gi + gk + hk) : i$ wählen, und andererseits das Diaphragma n des Fernrohrobjectivs grösser als $(hi + hm + gm) : i$, wenn g den Durchmesser des Polarisatordiaphragmas, h den Durchmesser des Analysatordiaphragmas, i den Abstand zwischen Polarisator- und Analysatordiaphragma, k den Abstand zwischen Polarisatordiaphragma und Beleuchtungslinse und endlich m den Abstand zwischen Analysatordiaphragma und Fernrohrobjectiv bezeichnet. Wie man sieht, können Polarisator- und Analysatordiaphragma gleich gross oder auch verschieden sein. Es empfiehlt sich aber, sowohl das Polarisatordiaphragma nicht zu klein zu wählen, da die Empfindlichkeit mit kleiner werdendem Gesichtsfelde geringer wird, als auch das Analysatordiaphragma möglichst gross zu wählen, da mit seinen Dimensionen die Helligkeit des Gesichtsfeldes zunimmt. Was die Brennweite der Beleuchtungslinse betrifft, so wird es sich empfehlen, durch dieselbe ein gleich grosses Bild der Lichtquelle zu entwerfen, man wird also die Brennweite gleich dem halben Abstande zwischen Beleuchtungslinse und Analysatordiaphragma wählen und die Lichtquelle in einer Entfernung von der Beleuchtungslinse aufstellen, die gleich dem Abstande zwischen Beleuchtungslinse und Analysatordiaphragma ist. Es ist immer gut, dicht vor der Lichtquelle eine Blende anzubringen, deren Grösse so zu wählen ist, dass das am Analysatordiaphragma deutlich entworfene Bild der Blende ein wenig grösser als das Diaphragma ist.

Ist der Durchmesser n des Fernrohrobjectivs, wie oben angegeben, genügend gross gewählt, so werden alle vom Analysatordiaphragma kommenden Strahlen das Objectiv durchsetzen, und es ist nunmehr nur noch dafür zu sorgen, dass diese Strahlen auch wirklich alle durch die Pupille des beobachtenden Auges gehen, da sich ja die beiden Diaphragmen des Oculars und des Oculardeckels leicht genügend gross

[1]) Zu dem Zwecke hält man an das Analysatordiaphragma ein Blättchen weisses Papier und dicht vor die Lichtquelle einen zugespitzten Draht; alsdann giebt man der Lichtquelle mit dem Draht eine solche Lage, dass ein scharfes Bild der Drahtspitze auf dem weissen Papier am Analysatordiaphragma erzeugt wird.

wählen lassen. Um Ersteres zu erreichen, ist es am sichersten, die Einrichtung zu treffen, dass die Pupille möglichst genau in die Ebene des Ocularkreises oder genauer gesagt in die Ebene des Bildes gebracht werden kann, welches durch das Fernrohr von dem Analysatordiaphragma entworfen wird. Durch passende Wahl der Fernrohrvergrösserung hat man es dann leicht in der Hand, den Ocularkreis nicht grösser als etwa 4 mm werden zu lassen, so dass alle Strahlen durch die Pupillenöffnung treten können. Ja es ist gar nicht einmal durchaus nöthig, den Ocularkreis kleiner als die Pupille zu machen, denn durch die Abblendung des ausserhalb des Pupillenrandes gelegenen Theiles des Ocularkreises wird die gleichförmige Helligkeitsvertheilung am Polarisatordiaphragma keineswegs alterirt, da ja der Ocularkreis das Bild des Analysatordiaphragmas und damit zugleich ein Bild der Lichtquelle ist. Es wird also gleichsam durch die Pupille ein Theil der Lichtquelle abgeblendet, was aber, wie wir oben gesehen haben, zwar die Gesammthelligkeit des Gesichtsfeldes, nicht aber die gleichförmige Helligkeitsvertheilung in demselben ändert. Um jedoch das Gesichtsfeld möglichst hell zu bekommen, wird es sich natürlich immer empfehlen, den Ocularkreis kleiner als die Pupillenöffnung zu machen. Es folgt zugleich auch, dass, falls sich die Pupille in der Ebene des Ocularkreises befindet, die Aenderungen in der Augenstellung beliebig gross sein können, ohne dass eine Aenderung in der Helligkeitsvertheilung des Gesichtsfeldes eintreten wird. Ganz anders ist dies aber, wenn die Pupille nicht mit der Ebene des Ocularkreises zusammenfällt, denn in diesem Falle können die von den einzelnen Punkten des Gesichtsfeldes ausgehenden Strahlenbündel durch die Pupille verschieden stark partiell abgeblendet werden, wodurch die gleichförmige Helligkeit des Gesichtsfeldes zerstört wird. Man wird also immer nur astronomische Fernrohre mit convergentem Ocular anwenden dürfen, während die gewöhnlich vorkommenden Galilei'schen Fernrohre, bei denen der Ocularkreis innerhalb des Instrumentes liegt, zu vermeiden sind; gewöhnlich wählt man vier- bis sechsfache Vergrösserung. Um die Pupille stets sicher in die Ebene des Ocularkreises bringen zu können, muss man den Oculardeckel so vor dem Ocular anbringen, dass der Ocularkreis noch etwas ausserhalb des Oculardeckels zu liegen kommt und mit der Pupillenebene zusammenfällt, wenn sich das Auge ziemlich dicht am Oculardeckel befindet.

Ist in dieser Weise für einen vollkommen correcten Strahlengang durch den Apparat bis ins Auge des Beobachters gesorgt, so werden durch die Beleuchtungsflamme und den Strahlengang keinerlei Einstellungsfehler, d. h. keine Nullpunktsschwankungen, verursacht werden. Bisher hatten wir nun angenommen, dass keine drehende Substanz eingeschaltet ist, wie dies bei den Einstellungen auf den Nullpunkt der Fall ist. Ist

diese Voraussetzung nicht erfüllt, also z. B. eine Substanz, deren Brechungsexponent von dem der Luft verschieden ist, in grösserer Schichtdicke (gefüllte Flüssigkeitsröhren) eingeschaltet, so wird der Strahlengang nicht mehr correct bleiben. Man wird, um das Fernrohr wieder scharf auf das Polarisatordiaphragma einzustellen, das Ocular verschieben müssen, und es wird auch das Bild der Lichtquelle nicht mehr am Analysatordiaphragma zu Stande kommen. Es lässt sich jedoch in einfacher Weise eine solche Einrichtung treffen, dass sowohl bei der Nullpunktsbestimmung als auch bei Zwischenschaltung beliebig dicker Substanzen der Strahlengang durchaus correct bleibt, worauf hier aber zur Zeit nicht näher eingegangen werden soll.

Die einzuschaltenden drehenden Substanzen und Flüssigkeitsröhren sind zur Axe des Apparates gut zu centriren, und besonders ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsröhren Diaphragmen erhalten, die noch etwas grösser als das Polarisator- und Analysatordiaphragma sind, damit keines der Strahlenbündel, die einem Punkte des Gesichtsfeldes entsprechen, in seinem Verlaufe eine partielle Abblendung erleide. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass es fehlerhaft ist, ein Polarimeter so anzuordnen, dass zwischen Polarisator und Analysator Linsengläser oder Glasgefässe mit absorbirenden Flüssigkeiten zur Reinigung des Lichtes zu stehen kommen.

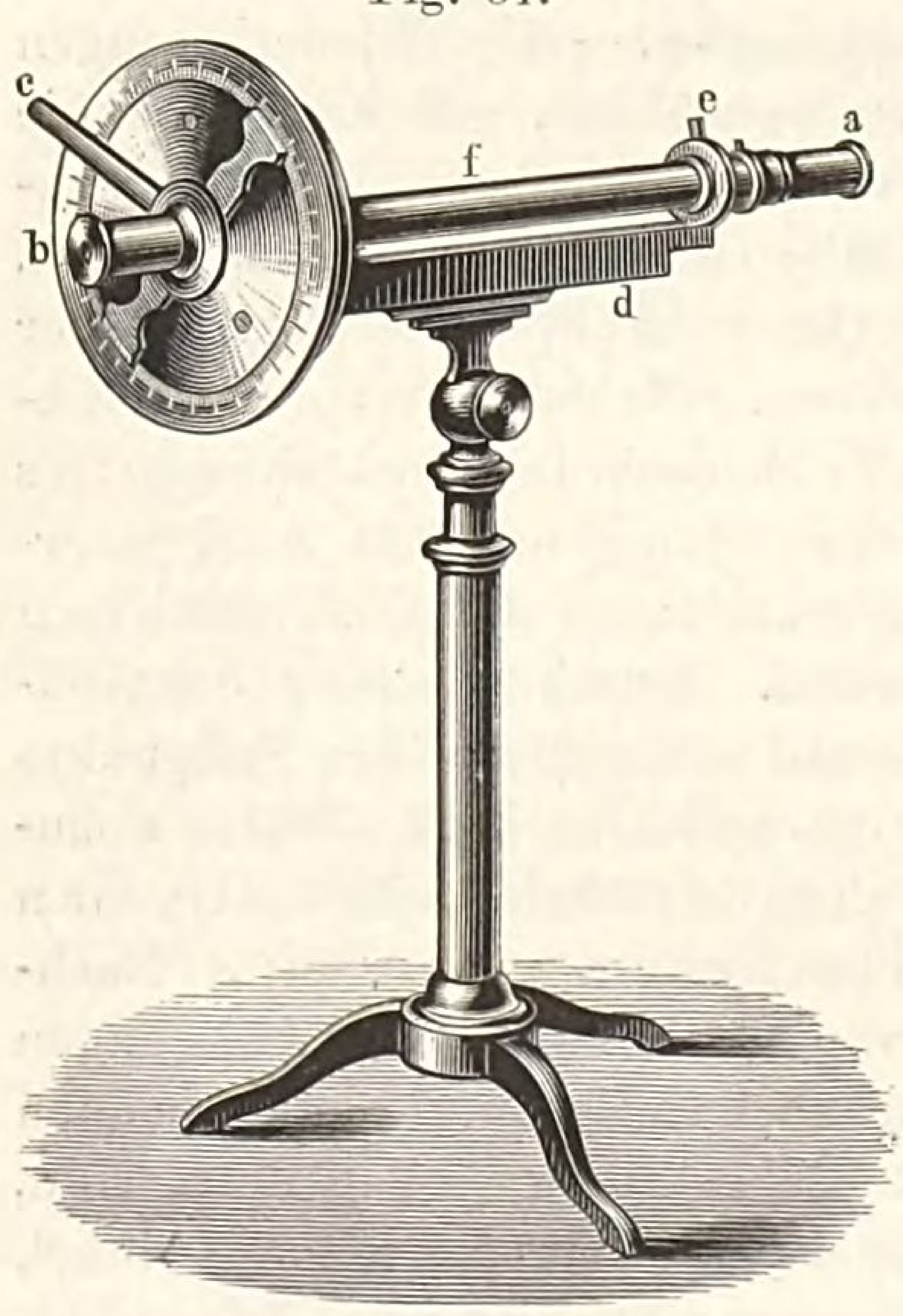
97. Ausführung der Beobachtungen. — Um Wiederholungen bei der Beschreibung der Apparate zu vermeiden, soll erst noch die Methode besprochen werden, nach welcher die Beobachtungen auszuführen sind. Es sei zunächst mit Hülfe eines Polarisationsapparates, der zwei um 180° von einander entfernte Nullpunkte besitzt, der Drehungswinkel einer Substanz zu messen. Nachdem man die Lichtquelle so aufgestellt hat, dass durch die Beleuchtungslinse ein scharfes Bild der vor der Lichtquelle befindlichen Blende auf dem Analysatordiaphragma entworfen wird, ist das Fernrohr auf das Gesichtsfeld am Polarisatordiaphragma scharf einzustellen. Durch Drehung des Analysators stellt man dann mehrere Male auf einen der beiden Nullpunkte ein und hat bei allen genaueren Arbeiten jedesmal beide Nonien abzulesen. Nach Einschaltung der drehenden Substanz stellt man zunächst wieder das Fernrohr von Neuem scharf ein. Nachdem nunmehr eine genügende Anzahl von Einstellungen und Ablesungen an den beiden Nonien gemacht ist und nach Entfernung der drehenden Substanz nochmals einige Nullpunktsbeobachtungen ausgeführt sind, erhält man durch Subtraction der Mittelwerthe einen Drehungswinkel, aus dem die Excentricität des Theilkreises eliminirt ist. Wiederholt man jetzt die Versuchsreihe, indem man von dem zweiten um 180° entfernten Nullpunkt ausgeht, so muss man innerhalb der Beobachtungsfehler den gleichen Drehungswinkel erhalten, wofern die Polarisationsprismen gut construirt und centrirt sind und der Drehungswinkel

constant geblieben ist. Anderenfalls hat man das Mittel aus den beiden Drehungswinkeln zu nehmen und dieses als den wahren Drehungswinkel zu betrachten. Zwischen den einzelnen Beobachtungen drehe man noch die Substanz oder Röhre, um aus etwa mangelhafter Planparallelität der Endflächen herrührende Fehler auszugleichen. Beim Wild'schen Polaristrobometer wird man naturgemäss bei genauen Versuchen die Beobachtungen an jedem der vier Quadranten des Kreises ausführen und das Mittel aller vier erhaltenen Drehungswinkel nehmen.

Will man mit Hülfe eines Saccharimeters die Drehung einer Rohrzuckerlösung bestimmen, so stellt man gleichfalls stets die Lichtquelle so auf, dass durch die Beleuchtungslinse ein scharfes Bild der vor der Lichtquelle befindlichen Blende auf dem Analysatordiaphragma entworfen wird. Aus den Einstellungen auf den Nullpunkt und bei eingelegter Lösung erhält man durch Subtraction die Drehung der Lösung; zwischen den einzelnen Beobachtungen ist das Rohr um seine Axe zu drehen. — In der Technik, wo zahlreiche Polarisationen hinter einander auszuführen sind, genügen bereits einige wenige Einstellungen zur Erlangung übergenauer Resultate; auch braucht der Nullpunkt nur stündlich controlirt zu werden.

Um alles fremde Licht vom Apparat abzuhalten, ist das Zimmer wenigstens theilweise zu verfinstern; auch wird man im Allgemeinen um so besser beobachten können, je dunkler das Zimmer ist.

Fig. 31.



α) Aeltere Apparate.

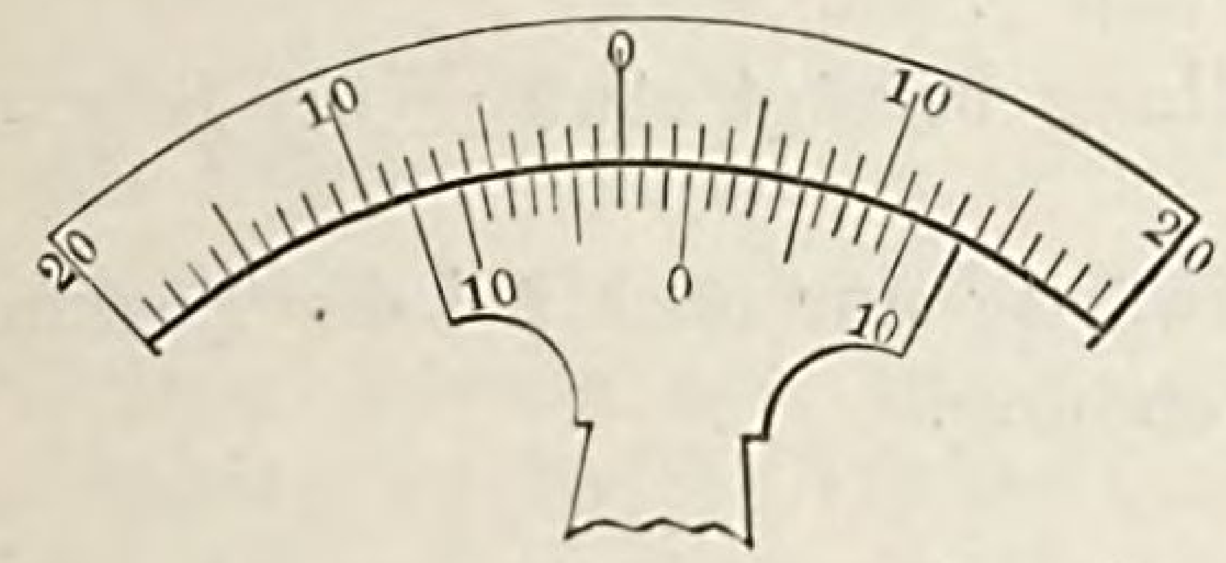
1. Biot(-Mitscherlich)'scher Polarisationsapparat[1]).

98. Beschreibung des Instrumentes. — Dieses zuerst von Biot construirte, einfachste aller Polaristrobometer, auf welches bereits §. 92 Bezug genommen wurde, bestand aus Gestell, Polarisator, Analysator und Theilkreis. Später versah man den Polarisator mit einem kleinen kreisförmigen Diaphragma, auf welches das Auge zu accommodiren ist, und brachte behufs Vermehrung der Lichtstärke am Ende des Apparates eine Beleuchtungslinse in Gestalt einer kleinen Convexlinse an. Der Mitscherlich'sche Apparat ist in Fig. 31 abgebildet. Die beiden

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [2] **74**, 401 (1840). Mitscherlich, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., **1**, 361 (1844).

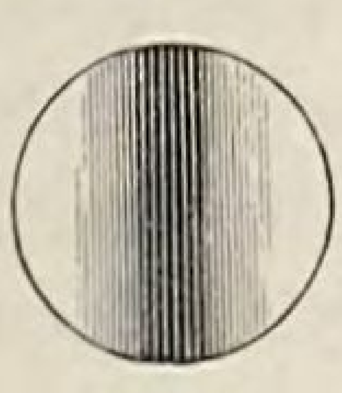
Polarisationsprismen sind an den Enden einer horizontalen Messing- oder Holzschiene *d* angebracht. Der Polarisator und die Beleuchtungslinse befinden sich in einer Messinghülse *a*, welche sich erforderlichen Falles drehen und sodann durch Anziehen der kleinen Schraube *e* feststellen lässt. Die drehbare Fassung des Analysators *b* ist mit dem Griff *c* und zwei gegenüberstehenden Zeigern verbunden, welche entweder einen einfachen Indexstrich oder einen Nonius besitzen und über die feststehende Kreisscheibe gleiten. Die Theilung enthält ganze Grade, die Ablesung geschieht auf zehntel Grade. Zwischen die Prismen kann die Flüssigkeitsröhre *f* eingelegt werden, deren Länge gewöhnlich zu 20 cm genommen wird. — Besitzen die Zeiger Nonien, so tragen die Alhidaden rechts und links vom Indexstrich 0 einen Noniusmaassstab (mit 10 Theilstrichen gleich 9 Gradstrichen der Kreisscheibe), wodurch die directe Ablesung von zehntel Graden ermöglicht wird. In beistehender Fig. 32 erreicht der Nullstrich des Nonius nicht ganz den dritten Gradstrich der Kreisscheibe nach rechts, und der sechste Noniusstrich fällt erst mit einem Gradstrich zusammen, die Alhidade weist also auf + 2,6°. — Eine weitere Verbesserung des Mitscherlich'schen Apparates war die Einführung eines kleinen Fernrohres vor dem Analysator.

Fig. 32.



99. Beobachtung mit homogenem Licht. — Zur Benutzung des Apparates ist es am zweckmässigsten, homogenes gelbes Natriumlicht anzuwenden und also die Ablenkungswinkel für den Strahl *D* zu bestimmen. — Um zunächst den Nullpunkt zu bestimmen, legt man die Flüssigkeitsröhre leer oder mit Wasser gefüllt ein und dreht den Analysator, bis die Stelle grösster Dunkelheit erscheint. Ist das runde Gesichtsfeld einigermaassen gross, so erfolgt nicht vollständige Verdunkelung der ganzen Fläche, sondern es zeigt sich ein verticaler schwarzer Streifen [1]), dessen Ränder allmälig heller werden (Fig. 33), und man sucht diesen nun durch Hin- und Herbewegen des Analysators möglichst in die Mitte des Feldes einzustellen. Indem dies mehrere Male wiederholt und das Mittel der Ablesungen genommen wird, ergiebt sich der richtige Nullpunkt. Wünscht man denselben wenigstens annähernd mit dem Nullstrich der Kreistheilung übereinstimmend zu haben, was natürlich durchaus nicht nothwendig ist, so stellt man zunächst den Index auf den letzteren ein und dreht sodann nach dem

Fig. 33.



[1]) Theorie siehe Lippich, Ueber polaristrobometrische Methoden, Wien. Sitzungsber. II, 85, 268 (1882).

Lösen der Schraube *e*, Fig. 31, den Polarisator, bis der schwarze Streifen in der Mitte erscheint. Gewöhnlich ist diese Orientirung schon vom Verfertiger des Instrumentes vorgenommen worden.

Wird nun die mit der activen Flüssigkeit gefüllte Röhre in den Apparat eingelegt, so zeigt sich das Gesichtsfeld wieder erhellt, und man hat den Analysator um einen gewissen Winkel, der gleich dem Drehungswinkel der Polarisationsebene des Lichtes ist, zu drehen, um von Neuem den schwarzen Streifen zum Erscheinen zu bringen. Dies wiederholt sich in der um 180^0 entfernten Stellung. Betreffs Ausführung der Beobachtungen und Bestimmung der Drehungsrichtung und des Drehungswinkels siehe §. 97 und §. 93.

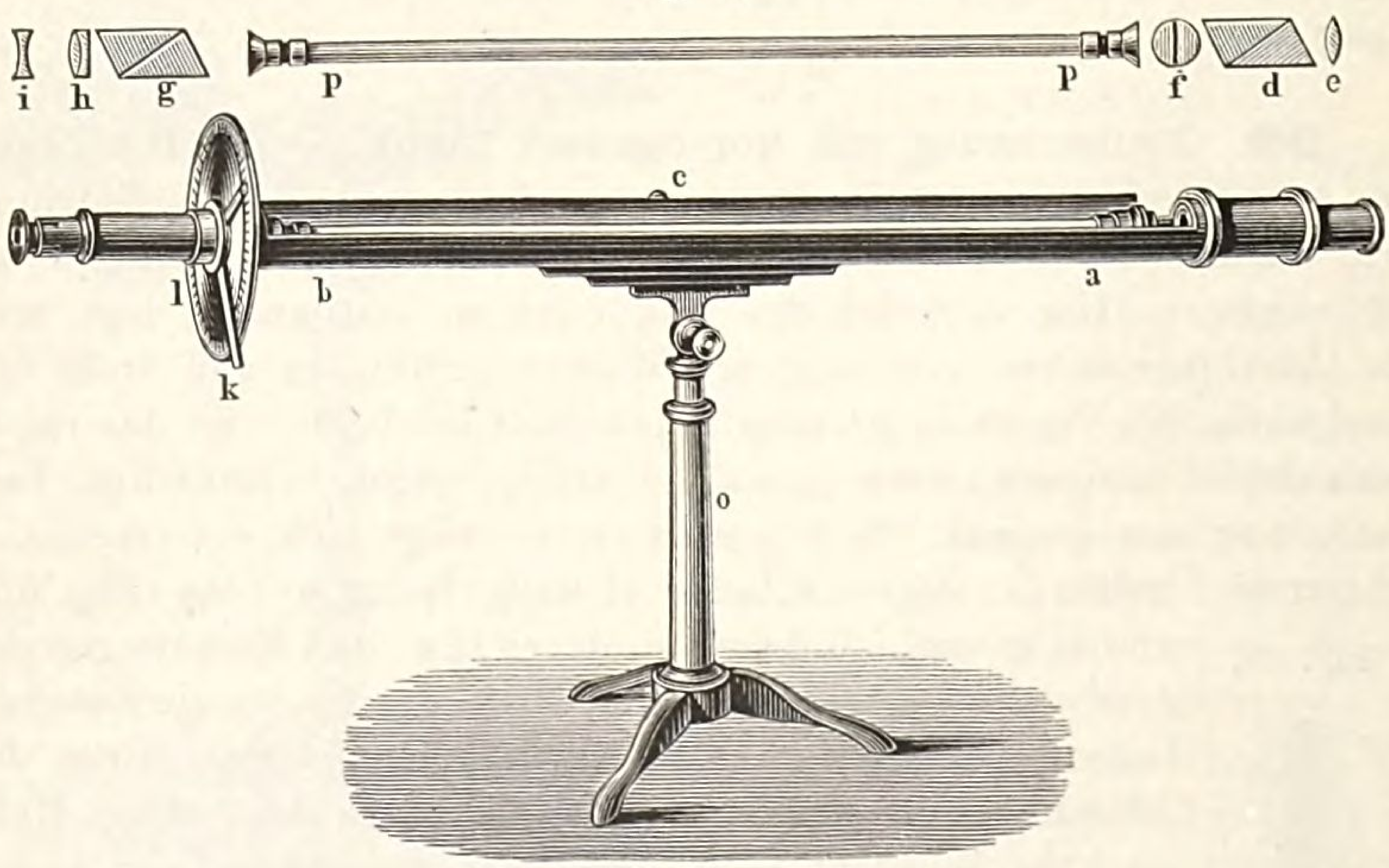
Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt etwa ± 0,1 Bogengrade.

Der obige Apparat kommt gegenwärtig nur noch bei der Bestimmung der Rotationsdispersion in Anwendung.

2. Robiquet'scher Polarisationsapparat.

100. Beschreibung des Apparates. — Den Mitscherlich'schen Apparat machte Robiquet um ein Bedeutendes empfindlicher, indem er am Polarisator die von Soleil construirte doppelte Quarzplatte anbrachte, deren Theorie im nächsten Paragraphen gegeben

Fig. 34.



werden soll. Der Robiquet'sche Apparat ist in Fig. 34 abgebildet. Eine im Querdurchschnitt halbkreisförmige Messingrinne *ab*, welche mit einem ebensolchen Deckel *c* verschliessbar ist, so dass eine Röhre entsteht, trägt an dem Ende *a* in einer festen Hülse das polarisirende Nicol *d*. Hinter demselben liegt die Beleuchtungslinse *e* und andererseits bei *f* die Soleil'sche Doppelplatte. Am anderen Ende der Rinne

befindet sich der drehbare Analysator *g* und ein kleines Galilei'sches Fernrohr, aus dem Objectiv *h* und dem Ocular *i* bestehend. Die Bewegung des Analysators geschieht mittelst des Griffes *k*; der Drehungswinkel lässt sich an dem Theilkreise *l* ablesen. In die Rinne lassen sich die mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllten Glasröhren *pp* legen. Das ganze Instrument wird von einem Stativ *o* getragen.

101. Theorie der Soleil'schen Doppelplatte. — Der Biquarz besteht aus zwei gleich dicken, senkrecht zur optischen Axe geschnittenen, neben einander gekitteten Quarzplatten, von denen die eine rechtsdrehend, die andere linksdrehend ist. Das letzte Abschleifen und Poliren geschieht natürlich erst nach dem Zusammenkitten, so dass beide Hälften vollkommen gleich dick sind. Fällt nun das durch den Polarisator linear polarisirte weisse Licht auf die Doppelplatte, so wird es beim Durchgange durch beide Hälften in Folge der Rotationsdispersion als farbige Fächer nach verschiedenen Seiten gedreht. Von dem davor stehenden Analysator werden diejenigen Strahlen nicht durchgelassen, deren Polarisationsebenen mit dem Hauptschnitt des Analysators zusammenfallen. Sind dies die gelben Strahlen, so bilden die übrigen durchgehenden eine Mischfarbe von blass blauviolettem Ton, welche bei der geringsten Drehung des Analysators in Blau oder in Roth übergeht und als die empfindliche oder Uebergangsfarbe *(teinte de passage)* bezeichnet worden ist. Da aber beide Hälften des Biquarzes nur dann gleich gefärbt sein können, wenn die Hauptschnitte des Polarisators und Analysators parallel oder senkrecht zu einander stehen, so werden die beiden Quarzplatten eine solche Dicke haben müssen, dass sie die gelben Strahlen nach rechts resp. links gerade um 90^0 oder auch um 180^0 drehen. Ersteres tritt bei einer Dicke von 3,75 mm ein, da nach Biot 1 mm Quarz das mittlere gelbe Licht um 24^0 ablenkt, und man somit die Proportion $24:1 = 90:3{,}75$ hat. In diesem Falle muss man die Hauptschnitte des Polarisators und Analysators parallel stellen, um die Uebergangsfarbe zu erhalten. Ist der Biquarz dagegen 7,5 mm dick, so dass die gelben Strahlen um 180^0 gedreht werden, so wird die Uebergangsfarbe bei gekreuzter Stellung des Polarisators und Analysators erscheinen. Dreht man nun den Analysator aus seiner parallelen resp. gekreuzten Stellung zum Polarisator ein wenig heraus, so wird sich die eine Hälfte deutlich roth, die andere aber blau färben. Dieses gleichzeitige Nebeneinandererscheinen von Roth und Blau macht eben die Einstellung am Robiquet'schen Apparat empfindlicher, als wenn Hell und Dunkel zeitlich auf einander folgen, wie dies beim Mitscherlich'schen Apparat der Fall ist.

102. Ausführung der Beobachtungen. — Der Robiquet'sche Apparat verlangt natürlich weisses Licht und lässt nur die Ermittelung des Ablenkungswinkels für mittlere gelbe Strahlen zu, welchen man

nach Biot's Vorschlag mit α_j bezeichnet. Wenn auch die Lage der Trennungslinie der beiden Hälften des Doppelquarzes gleichgültig ist, so wird letzterer doch zumeist so befestigt, dass die Fuge senkrecht steht. Auf diese senkrechte Trennungsfuge ist das Fernrohr durch Verschieben des Oculars stets scharf einzustellen. Die Flüssigkeitsröhre soll noch nicht eingeschaltet sein. Durch Drehen des Analysators gelingt es leicht, die Uebergangsfarbe, also vollkommene Gleichheit der beiden Felder herzustellen. Die Stellung des Analysators entspricht dann dem einen Nullpunkte des Apparates; der andere Nullpunkt liegt vom ersten wieder um 180^0 entfernt. Legt man nun die Röhre mit der activen Flüssigkeit in die Rinne, so tritt Ungleichfarbigkeit auf. Man dreht jetzt den Analysator, bis wieder Gleichfarbigkeit der beiden Bildhälften eintritt, dann ist der Drehungswinkel des Analysators gleich dem Winkel α_j. Jedoch darf letzterer nicht zu gross sein, da es sonst geschehen kann, dass sich die Uebergangsfarbe nicht mehr deutlich ausprägt. Ueber das Verhältniss der Drehungswinkel α_j und α_D zu einander siehe §. 152.

Um zu erkennen, ob die active Substanz rechts- oder linksdrehend ist, hat man vorher bei dem betreffenden Apparat ein- für allemal zu ermitteln, welche Lage das rothe resp. blaue Feld hat, wenn ein Körper von bekannter Rotationsrichtung, z. B. rechtsdrehende Rohrzuckerlösung, eingeschaltet wird. Giebt die zu untersuchende Substanz die gleiche Anordnung der beiden Farben, so ist sie ebenfalls rechtsdrehend; zeigt sich dagegen Vertauschung, so muss sie linksdrehend sein. Ferner tritt bei einem rechtsactiven Körper wieder Gleichfarbigkeit der zwei Bildhälften ein, wenn man den Analysator in der Richtung des Uhrzeigers dreht, bei einem linksactiven bei der Bewegung im entgegengesetzten Sinne.

Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt etwa $\pm$ 4 Bogenminuten.

Der Robiquet'sche Apparat besitzt mehrere Mängel. Erstens lässt er nur die Ermittelung der Winkel α_j zu, ist also für homogenes Licht gar nicht verwendbar. Zweitens ist eine einwandsfreie Bestimmung des Drehungswinkels nicht möglich, da nach Einschaltung einer Substanz, besonders wenn diese gefärbt ist, die Uebergangsfarbe nie denselben Ton besitzen wird, der bei der Bestimmung des Nullpunktes erscheint, wodurch uncontrolirbare systematische Fehler hervorgerufen werden. Schliesslich sind die Einstellungen bei mangelhaftem Farbensinn sehr ungenau, ja für Farbenblinde ist der Apparat überhaupt nicht brauchbar. Aus allen diesen Gründen ist derselbe kaum noch im Gebrauch und dient höchstens zur annähernden Bestimmung eines Drehungswinkels.

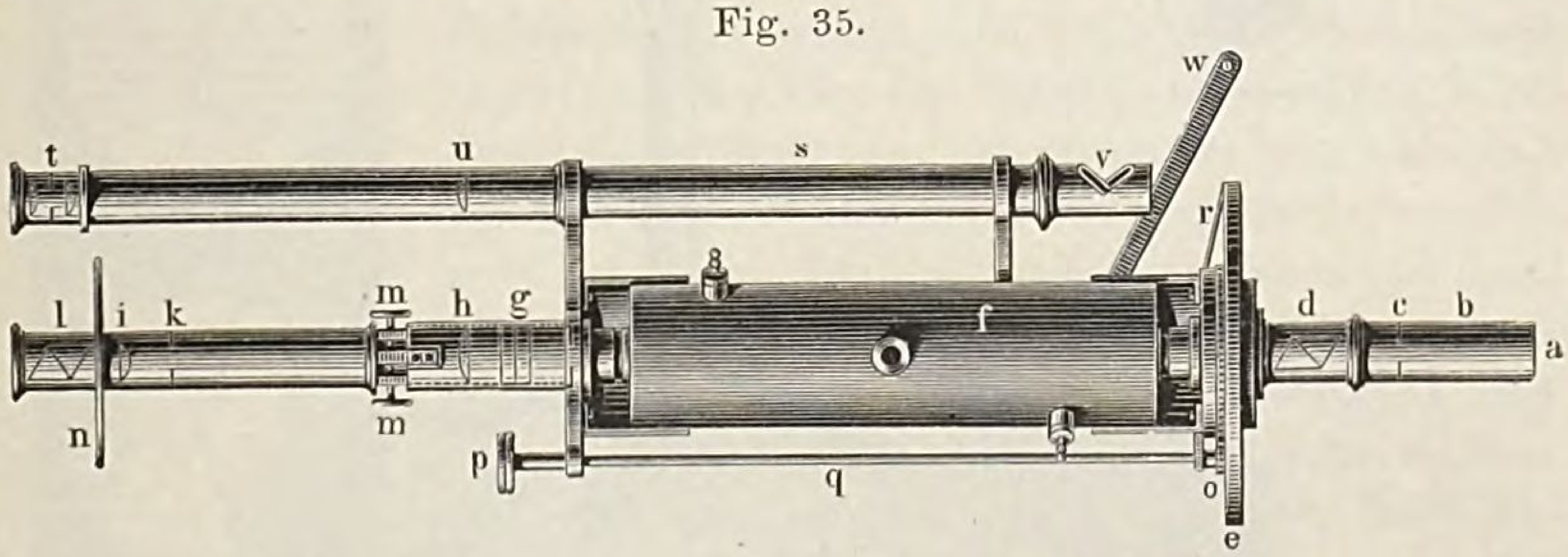
3. Wild'sches Polaristrobometer[1]).

103. Beschreibung des Instrumentes. — Dieses von Wild im Jahre 1864 ersonnene Instrument, welches heutzutage nur noch eine beschränkte Verwendung findet, giebt erheblich übereinstimmendere Beobachtungen als die beiden vorhergehenden Apparate. Die Eigenthümlichkeit desselben besteht darin, dass zwischen Polarisator und Analysator, von welchen der erstere sich drehen lässt, ein Savart'sches Polariskop eingeschaltet ist, wodurch eine Anzahl paralleler schwarzer Interferenzstreifen entstehen, die bei gewissen Stellungen des Polarisators verschwinden. Dieser Punkt, welcher scharf beobachtet werden kann, bildet das Merkmal der Einstellung. Als Lichtquelle dient gewöhnlich eine Natriumflamme, doch kann auch jede andere homogene Lichtquelle verwendet werden.

Die Einrichtung des Instrumentes ergiebt sich aus Fig. 35 und 36. Die identischen Theile sind in Fig. 35 mit kleinen, in Fig. 36 mit grossen Buchstaben bezeichnet.

Eine auf metallenem Stativ *X* horizontal und vertical drehbare Messingschiene *Y* trägt an ihren Enden die polarisirende und analysirende Vorrichtung. Das in erstere bei *a* in die Blendröhre *b* ein-

Fig. 35.

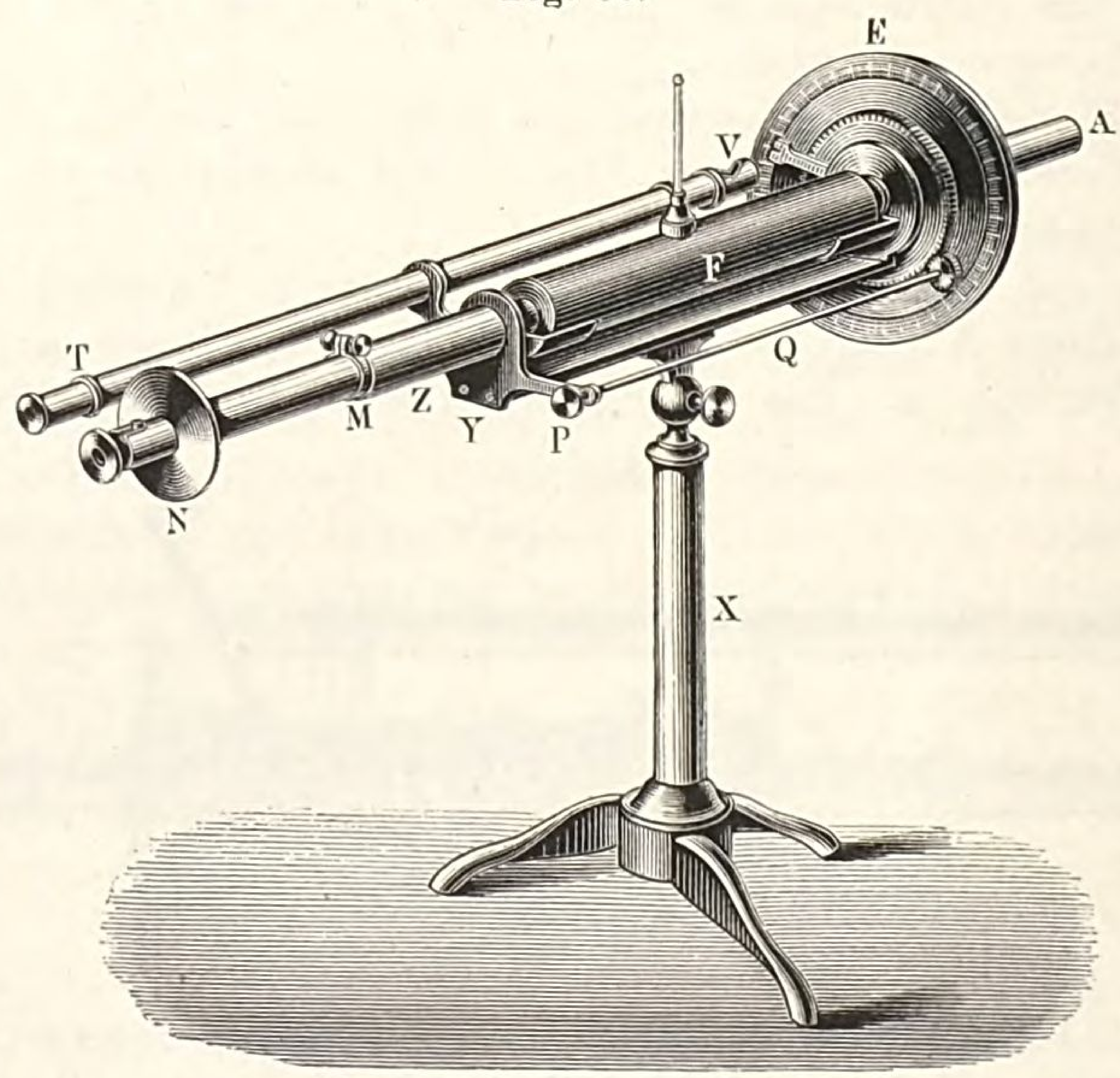


dringende Licht passirt zunächst das runde Diaphragma *c* (10 mm Durchmesser) und sodann den Polarisator *d*. Die Fassung dieser Stücke ist fest verbunden mit der Kreisscheibe *e* und lässt sich mit dieser um die Axe drehen. Die polarisirten Strahlen durchlaufen die Flüssigkeitsröhre *f* und treten sodann in den feststehenden Oculartheil. Dieser, das sogenannte Polariskop, enthält zunächst bei *g* den die empfindliche Interferenzerscheinung gebenden Theil, nämlich zwei zusammengekittete Kalkspathplatten von je 3 mm Dicke, welche unter 45° zur optischen Axe geschnitten und sodann so auf einander gelegt sind, dass ihre Hauptschnitte sich rechtwinklig kreuzen. Hierauf folgen zwei als schwach (etwa fünfmal) vergrösserndes Fernrohr wirkende Linsen *h* und *i*, mit Einstellbarkeit der letzteren auf unendliche Entfernung.

[1]) Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1865.

Dazwischen liegt, und zwar im Brennpunkte der Objectivlinse *h*, ein rundes, mit *X*-förmigem Fadenkreuz versehenes Diaphragma *k* von circa 4 mm Oeffnung. Endlich folgt der Analysator *l*, welcher gewöhnlich so in der Fassung befestigt ist, dass sein Hauptschnitt horizontal steht. Mit dem letzteren müssen sodann die gekreuzten Hauptschnitte der Doppelplatte *g* Winkel von 45° bilden. Damit die Stellung der beiden Theile *g* und *l* unverändert bleibt, ist der Ocularauszug, in welchem sich das Nicol *l* und die Linse *i* befindet, mit einem Führungsstift versehen. Das ganze Polariskop ist in eine an der Horizontalschiene *Y* befindliche Hülse *Z* geschoben und kann in dieser um einen kleinen Winkel gedreht werden. Hierzu besitzt die Hülse einen erweiterten Führungsschlitz und zwei Fixirungsschrauben *mm*, welche einen an

Fig. 36.



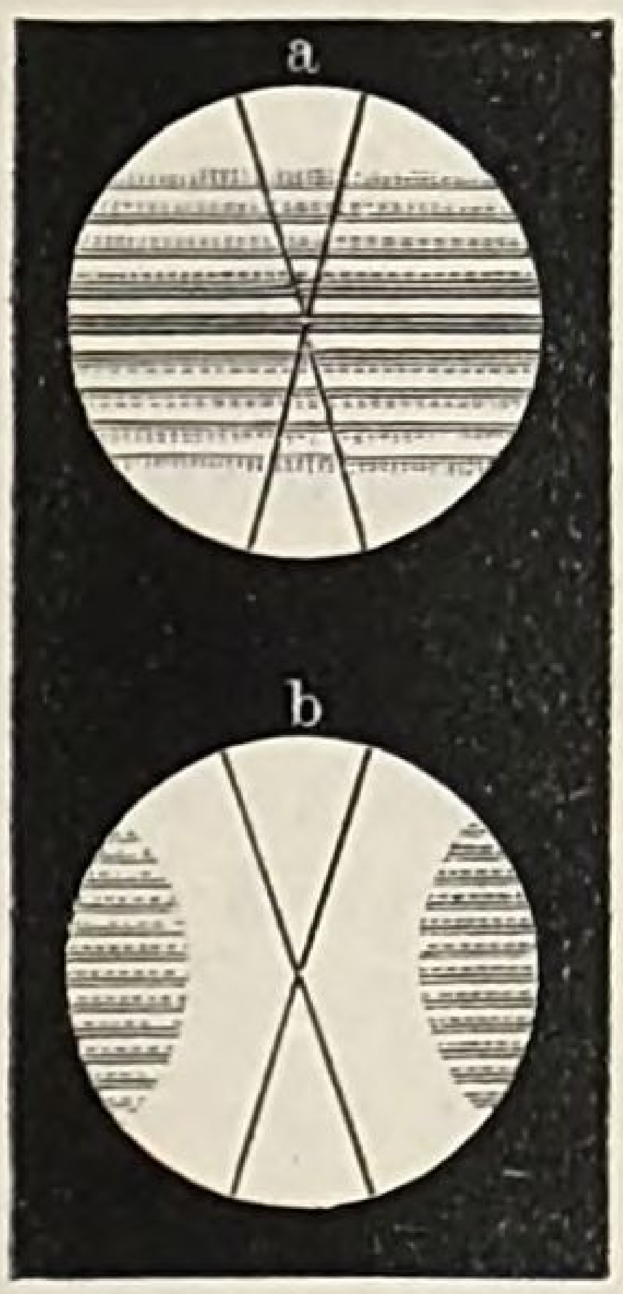
dem Polariskop befindlichen Vorsprung zwischen sich fassen. Diese letztere Vorrichtung dient zur Einstellung der Nullpunkte des Instrumentes. Schliesslich ist bei *n* eine runde Blendscheibe angebracht, um fremdes Licht vom Auge des Beobachters abzuhalten.

Behufs Drehung des Polarisators *d* läuft die Fassung desselben sammt der damit verbundenen Kreisscheibe in einem festen Ringe, welcher auf der Schiene *Y* sitzt. Die Scheibe trägt an der dem Beobachter zugekehrten Seite ein Zahnrad, und in dieses greift das Getriebe *o* ein, welches von dem Kopfe *p* aus durch die Stange *q* bewegt werden kann. Nahe an der Peripherie der Scheibe ist die Kreistheilung angebracht; vor dieser befindet sich der feststehende Nonius oder auch einfache Index *r*. Zum Ablesen der Theilung dient das Fernrohr *s*,

aus dem ausziehbaren Ocular *t* und der Objectivlinse *u* bestehend. Am Ende desselben ist bei *v* ein schief gestellter, in der Mitte mit runder Oeffnung versehener Metallspiegel angebracht, welcher das Licht der an einem beweglichen Arme sitzenden kleinen Gasflamme *w* auf den Nonius reflectirt. Schliesslich ist zu bemerken, dass die Instrumente gewöhnlich für Flüssigkeitsröhren bis zu 22 cm Länge hergestellt werden.

104. Ausführung der Beobachtungen. — Bei Ausführung der Beobachtungen wird, nachdem man zunächst zur Bestimmung der Nullpunkte eine leere Röhre in den Apparat eingelegt hat, das Ocular des Polariskops so weit ausgezogen, dass das *X*-förmige Fadenkreuz scharf hervortritt. Dreht man nun den Polarisator mittelst des Knopfes *p*, Fig. 35, so lässt sich zunächst eine Stellung finden, wo das erleuchtete Gesichtsfeld von einer Anzahl paralleler schwarzer Streifen oder Fransen (Fig. 37 a) durchzogen erscheint. Bei fortgesetztem Drehen fangen dieselben an zu erblassen, und es folgt schliesslich ein Punkt, bei welchem eine helle streifenfreie Partie durch das Feld wandert. Durch eine kleine Hin- und Herbewegung des Knopfes sucht man diesen Theil in die Mitte einzustellen, so dass in gleichen Entfernungen rechts und links vom Fadenkreuz noch Reste der Fransen sichtbar bleiben (Fig. 37 b). Diese Lage dient als Anhaltspunkt zur Ablesung des Kreises. Dreht man den Polarisator weiter, so werden die Streifen erst bis zu einem gewissen Maximum kräftiger, dann wieder schwächer, worauf abermals das Verschwinden derselben eintritt, und bei einer ganzen Kreisdrehung der Scheibe lässt sich viermal, in Abständen von je 90°, diese Erscheinung beobachten [1]). Gewöhnlich zeigen in jeder dieser Lagen die übrigbleibenden Fransenreste eine bestimmte Gestaltung, die man dem Gedächtnisse einzuprägen hat. Das Erlöschen der Streifen entspricht denjenigen Stellungen des Polarisators, bei welchen sein Hauptschnitt mit einem der beiden sich kreuzenden Hauptschnitte der Savart'schen Doppelplatte zusammenfällt, während bei einer Neigung unter 45° die grösste Intensität der Fransen auftritt.

Fig. 37 a und b.



Zeigt sich die Erscheinung, dass die helle Partie zu breit ist, um sie derart ins Gesichtsfeld zu fassen, dass rechts und links noch Reste der Streifen sichtbar bleiben, so muss man die Helligkeit der Lichtquelle verringern, bis die streifenfreie Partie genügend schmal geworden ist.

[1]) Die Theorie dieser Interferenzstreifen siehe Wüllner, Lehrbuch der Physik, IV. Aufl., 2, 650 (1883).

Die Verringerung der Breite der streifenfreien Partie rührt daher, dass das Auge bei geringerer Gesammthelligkeit grössere Unterscheidungsfähigkeit für Helligkeitsunterschiede erlangt und daher die Fransen weiter bis zu den Punkten, in denen sie vollständig verschwinden, verfolgen kann als bei hellerem Gesichtsfelde.

Hat man das drehbare Nicol auf einen der vier Nullpunkte gebracht und ersetzt jetzt die leere Röhre durch eine mit activer Flüssigkeit gefüllte, so erscheinen die Interferenzstreifen von Neuem. Beim Durchgange durch die active Schicht ist die Polarisationsebene um einen gewissen Winkel gedreht worden, und um dieselbe wieder mit einem der beiden Hauptschnitte der Savart'schen Doppelplatte parallel zu stellen, ist der Polarisator nach entgegengesetzter Seite um den gleichen Winkel zu drehen. Dann tritt wieder das Verschwinden der Streifen ein. Der Winkel also, um welchen man den Polarisator hat drehen müssen, damit die Streifen wieder verschwinden, ist der Drehungswinkel des zwischen die Nicols gebrachten Körpers. Die Kreisscheibe muss demnach im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers gedreht werden, wenn die active Substanz rechtsdrehend ist, und umgekehrt. In Bezug auf den Knopf Pp, Fig. 35 und 36, an welchem die bewegende Hand liegt, ist in Folge der Räderübersetzung die Richtung dieser Drehungen gleichnamig mit dem Rotationsvermögen der Substanz. Läuft gleich den Ziffern einer Uhr die Numerirung der Kreistheilung im Sinne des Uhrzeigers, wie es gewöhnlich der Fall ist, so ergeben die Ablesungen bei einem rechtsactiven Körper grössere, bei einem linksdrehenden kleinere Zahlen als für die Nullpunkte. Betreffs Ausführung der Beobachtungen und Bestimmung der Drehungsrichtung und des Drehungswinkels siehe §. 97 und §. 93.

Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt etwa $\pm$ 3 Bogenminuten.

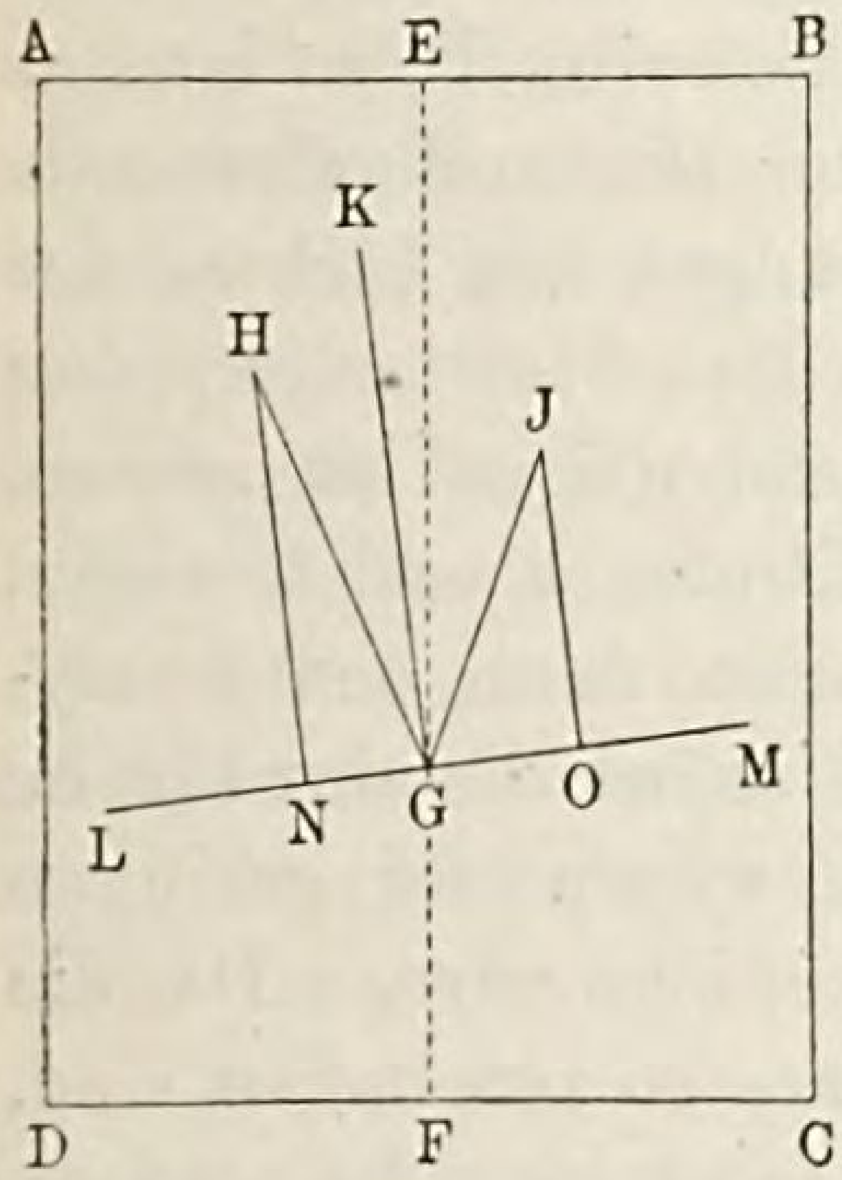
β) Halbschattenapparate.

105. Princip der Halbschattenapparate. — Bei diesen Polaristrobometern ist der die Empfindlichkeit gebende Theil derart construirt, dass das Gesichtsfeld in zwei oder mehr Flächen getheilt erscheint, welche bei einer bestimmten Stellung des Analysators eine gleichförmige Beschattung annehmen. Dieser Punkt wird zur Einstellung benutzt. Wegen der ziemlich geringen Helligkeit, die das Gesichtsfeld in der Nähe des Einstellungspunktes besitzt, führen diese Apparate den Namen Halbschattenapparate *(Polarimètres à pénombre)*.

Die Halbschattenapparate bestehen sämmtlich aus einer Beleuchtungslinse, der Polarisatorvorrichtung, die nicht bloss aus einem einfachen Nicol besteht, dem Analysator und einem Fernrohr. Um zunächst den einfachsten Fall zu betrachten, denken wir uns, die Polarisatorvorrichtung sei so beschaffen, dass sie ein Gesichtsfeld $ABCD$, Fig. 38,

giebt, welches durch die Trennungslinie EF in zwei Flächen getheilt erscheint, derart, dass alle Strahlen, die von der Fläche $AEFD$ herkommen, in der Richtung GH linear polarisirt sind, während alle Strahlen, die von der Fläche $EBCF$ herkommen, in der Richtung GJ linear polarisirt sind. Nach §. 91 wird dann der Analysator immer nur die Componenten durchlassen, die senkrecht zu seinem Hauptschnitt polarisirt sind. Es seien nun $GH = a$ und $GJ = b$ zugleich die Amplituden der Lichtschwingungen, die in Wirklichkeit, wie sich später zeigen wird, stets nur sehr wenig von einander verschieden sind. Der Winkel $HGJ = \alpha$, den die beiden Polarisationsrichtungen mit einander bilden, wird gewöhnlich kleiner als etwa 10^0 gemacht. Wir denken uns den Analysator jetzt so gedreht, dass sein Hauptschnitt GK innerhalb des Winkels α falle, und bezeichnen den Winkel HGK mit β. Dann lässt der Analysator, wenn LM senkrecht zu GK ist, von der Schwingung a die Componente $GN = a \sin \beta$ und von der Schwingung b die Componente $GO = b \sin(\alpha - \beta)$ hindurch. Die beiden Componenten werden also um so kleiner werden, d. h. die Beschattung des Gesichtsfeldes wird um so stärker sein, je kleiner der Winkel α wird; man nennt deshalb den Winkel α kurz den Halbschatten. Ferner ergiebt sich für $\beta = 0$ $GN = 0$, d. h. fällt der Hauptschnitt des Analysators mit der Polarisationsrichtung der Fläche $AEFD$ zusammen, so ist letztere Fläche vollkommen dunkel; ähnlich ist $GO = 0$ für $\beta = \alpha$, d. h. die Fläche $EBCF$ ist vollkommen dunkel, wenn mit ihrer Polarisationsrichtung der Hauptschnitt zusammenfällt. Am einfachsten und genauesten ist also der Halbschatten α zu ermitteln, wenn man den Analysator erst so stellt, dass die eine Fläche vollkommen dunkel ist, und dann dreht, bis die andere Fläche vollkommen dunkel geworden ist, alsdann ist der Drehungswinkel des Analysators gleich dem Halbschatten α.

Fig. 38.



Wie bereits oben bemerkt, benutzt man bei den Halbschattenapparaten denjenigen Punkt zur Einstellung, bei welchem beide Flächen eine gleichförmige Helligkeit zeigen. Dies ist der Fall, wenn $GN = GO$ ist oder $tg\,\beta = b \sin \alpha / (a + b \cos \alpha)$. Aus dieser Gleichung folgt aber ein eindeutiger Werth für β, es giebt also nur eine einzige ganz bestimmte Lage des Analysators, bei der das Gesichtsfeld eine gleichförmige Beschattung annimmt. Gleichförmige Helligkeit wird natürlich auch vorhanden sein, wenn man den Analysator um 180^0 dreht, da ja dann der Hauptschnitt wieder die gleiche Lage wie zuvor besitzt. Alle Halbschattenapparate besitzen demnach zwei um 180^0 von einander entfernte Nullpunkte. Dreht man den Hauptschnitt des Analysators aus dem Halbschattenwinkel α heraus und parallel zur Verbindungslinie

HJ, so erkennt man sogleich, dass in diesem Falle auch die Helligkeiten der beiden Flächen gleich sind, jedoch wird das Licht nur sehr wenig vom Analysator geschwächt, so dass das ganze Gesichtsfeld sehr hell erscheint. Dem Auge ist es aber bei grösserer Helligkeit nicht mehr möglich, geringe Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen, und aus diesem Grunde kann die zu *HJ* parallele Lage des Hauptschnittes nicht zur Einstellung benutzt werden. Befindet sich dagegen der Hauptschnitt in seiner Nulllage innerhalb des kleinen Halbschattenwinkels, so ist das Gesichtsfeld ziemlich dunkel. Die vom Analysator hindurchgelassenen Lichtintensitäten sind nämlich, da die Schwingungen des Lichtes der beiden Flächen stets gleichzeitig in gleichen Medien stattfinden, den Quadraten der beiden Amplituden *GN* und *GO* proportional zu setzen. Letztere sind jedoch im Verhältniss zu den Amplituden a und b wegen der geringen Grösse von α sehr klein. Dreht man dann den Analysator nur wenig aus der Nulllage heraus, so wird sofort die eine Fläche heller, die andere noch dunkler, was das Auge wegen der geringen Gesammthelligkeit des Gesichtsfeldes scharf erkennen wird. Da die Polarisatorvorrichtungen aller Halbschattenapparate so beschaffen sind, dass a und b sehr angenähert gleich sind, so folgt aus den obigen Gleichungen, dass in der Nulllage stets β sehr nahe gleich $\frac{\alpha}{2}$ ist. Man stellt also immer so ein, dass der Hauptschnitt des Analysators den Halbschattenwinkel nahezu halbirt.

Wie man sieht, kommt es auf die Gestalt der beiden Flächen und der Trennungslinie sowie auf die gegenseitige Lage zu einander gar nicht an. Es kann also auch die eine Fläche ganz innerhalb der anderen liegen, die Trennungslinie mithin etwa ein Kreis sein; oder aber wir können uns rechts von der Fläche *EBCF* noch eine Fläche denken, die die gleiche Eigenschaft wie die Fläche *AEFD* besitzt, deren Licht also auch in der Richtung *GH* polarisirt ist. Wir haben dann ein dreitheiliges Gesichtsfeld, dessen drei Flächen gleichförmig beschattet sein werden, sobald der Hauptschnitt des Analysators den Halbschattenwinkel wieder halbirt. Wie sich zeigen wird, sind alle diese Fälle auf die verschiedenste Art und Weise verwirklicht worden.

106. Einfluss der Lichtquelle. — Bei den folgenden allgemeinen Betrachtungen wollen wir der Einfachheit halber immer ein zweitheiliges Gesichtsfeld voraussetzen, da die Ausführungen zugleich immer auch oder höchstens mit geringen Abänderungen für mehrtheilige Gesichtsfelder ihre Gültigkeit behalten. Beleuchten wir einen Halbschattenapparat mit irgend einem homogenen Lichte von einer einzigen ganz bestimmten Wellenlänge, stellen den Analysator auf den Nullpunkt ein, so dass die beiden Felder gleiche Helligkeit besitzen, und schalten dann eine active Substanz ein, so werden durch die letztere die beiden Polarisationsrichtungen der beiden Felder um genau die gleichen Winkel

gedreht werden. Der Halbschattenwinkel α bleibt also constant. Behufs Ermittelung des Drehungswinkels der beiden Polarisationsebenen dreht man nun den Analysator, bis das Gesichtsfeld wieder eine gleichmässige Helligkeit besitzt. Würde jetzt der Hauptschnitt des Analysators nicht absolut die gleiche Lage zu den beiden Polarisationsebenen wie zuvor bei der Bestimmung des Nullpunktes haben, so wäre ein systematischer Fehler vorhanden, und der Drehungswinkel des Analysators gäbe dann nicht ohne Weiteres die Drehung der beiden Polarisationsebenen. Der Hauptschnitt wird aber nur dann zu den beiden Polarisationsrichtungen wieder die gleiche Lage haben, wenn das Verhältniss der Lichtintensitäten der beiden Felder durch die active Substanz nicht geändert worden ist [1]). Für homogenes Licht trifft dies aber zu, da ja die beiden Intensitäten bei den Reflexionen an den Grenzflächen und durch die Absorption innerhalb der activen Substanz im genau gleichen Verhältniss geschwächt werden. Bei homogenem Licht ist mithin der Drehungswinkel des Analysators genau gleich dem Drehungswinkel der activen Substanz.

Es ist hier die geeignete Stelle, nochmals darauf hinzuweisen, wie es ganz besonders bei den Halbschattenapparaten erforderlich ist, dafür zu sorgen, dass der Strahlengang durch den ganzen Apparat hindurch bis ins Auge des Beobachters correct ist. Würden z. B. im obigen Falle durch das Einschalten der activen Substanz nur die Strahlenbündel des einen Feldes eine partielle Abblendung erleiden, so würde natürlich das Verhältniss der beiden Lichtintensitäten ein anderes werden und somit gleichsam eine Nullpunktsänderung hervorgerufen. Man erkennt auch, wie nothwendig es ist, dass das auf die Polarisatorvorrichtung auffallende Licht unabhängig von der Vertheilung der Leuchtkraft in der Lichtquelle eine ganz gleichmässige Helligkeit besitzt, da anderenfalls das Verhältniss der beiden Lichtintensitäten beständig schwanken würde. Aenderungen in der Gesammthelligkeit des auf die Polarisatorvorrichtung fallenden Lichtes werden dann natürlich das Verhältniss der beiden austretenden Lichtintensitäten ganz ungeändert lassen, also keine Nullpunktsverschiebungen verursachen.

Es soll nunmehr noch die Frage erörtert werden, in welcher Weise sich der Nullpunkt bei Anwendung verschiedenfarbiger Lichtquellen ändert an denjenigen Apparaten, deren Polarisatorvorrichtung unsymmetrisch gebaut ist. Dies ist z. B. beim Laurent'schen und Lippich'schen Polarisator der Fall, bei denen das Licht der einen Gesichtsfeldhälfte einen Körper mehr zu durchsetzen hat als das der anderen, wobei die Intensität des ersteren Lichtes durch Reflexion und Absorption geschwächt wird. Das Verhältniss der Lichtintensitäten der beiden Gesichtsfelder wird daher mit der Wellenlänge des Lichtes variiren

[1]) Nach §. 105 war $tg\,\beta = b\,sin\,\alpha/(a + b\,cos\,\alpha)$ oder $tg\,\beta = sin\,\alpha/(a:b + cos\,\alpha)$, also β nur abhängig vom Verhältniss $a:b$.

und somit auch der Nullpunkt des Apparates. So lange man mit homogenen Lichtquellen arbeitet, betragen zwar diese Nullpunktsänderungen, wie man leicht ausrechnen kann, höchstens nur einige Bogensecunden, jedoch müssen dieselben bei genauem Arbeiten immerhin berücksichtigt werden, wenn man bedenkt, dass bei den besseren Halbschattenapparaten die mittleren Einstellungsfehler auch nur nach Secunden zählen. Ganz anders verhält es sich aber, sobald man weisses Licht benutzt, wie dies bei allen Halbschattensaccharimetern der Fall ist. Alsdann wird das Licht des einen Feldes nicht nur geschwächt, sondern es erhält auch eine andere Zusammensetzung, da die Reflexionen und die Absorption sich mit der Wellenlänge ändern. Man kann hier bei der Benutzung verschiedenartiger weisser Lichtquellen Nullpunktsänderungen bis zu neun Secunden constatiren. Beachtet man die verschiedene Zusammensetzung des Lichtes der beiden Felder, so wird man es begreiflich finden, dass sich der Nullpunkt um eine ganze Bogenminute ändern kann, wenn man an irgend einer Stelle zwischen Polarisator und Auge eine Substanz, z. B. eine Kaliumdichromatplatte, einschaltet, welche einige Strahlengattungen ganz besonders stark absorbirt. Es ist daher auch schon aus diesem Grunde principiell falsch, wenn man bei der Bestimmung von kleinen Drehungen stark gefärbter Lösungen die Mühe, sich intensives Natriumlicht zu verschaffen, umgehen will und die Lösungen in Halbschatten-Polarisationsapparaten oder Saccharimetern mit weissem Licht untersucht, und zwar mit einer Genauigkeit, die nur ein Bruchtheil der systematischen, überdies noch für verschieden gefärbte Substanzen variirenden Nullpunktsverrückung beträgt. Diese Methode der Bestimmung eines Drehungswinkels mit weissem Licht wird später (§. 153) noch von einem anderen Gesichtspunkte aus einer Kritik zu unterziehen sein.

107. Berechnung der Empfindlichkeit. — Die Genauigkeit, welche mit den Halbschattenapparaten erreicht wird, ist gegeben durch die Empfindlichkeit, mit der man die gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften beurtheilen kann. Dreht man den Analysator um den kleinen Winkel $\varDelta\beta$ aus der Lage, bei der die beiden Felder gleiche Helligkeit besitzen, heraus, so mögen die Helligkeiten der beiden Felder um den in Procenten ausgedrückten Werth p differiren. Unter der Annahme, dass in der Nulllage der Hauptschnitt des Analysators den Halbschattenwinkel α halbirt, lässt sich dann in sehr einfacher Weise zeigen, dass zwischen den drei Grössen α, $\varDelta\beta$ und p die Beziehung $p = 400\, \varDelta\beta / tg\frac{\alpha}{2}$ besteht, wenn $\varDelta\beta$ in absolutem Maasse ausgedrückt, also $90^0 = \frac{\pi}{2}$ gesetzt wird. Misst man $\varDelta\beta$ in Bogensecunden, so folgt $p = 0{,}00194\, \varDelta\beta'' / tg\frac{\alpha}{2}$ in Procenten.

Nehmen wir nun an, um ein Beispiel zu haben, die Helligkeit des Gesichtsfeldes und die Empfindlichkeit des Auges liessen es stets zu, eine photometrische Genauigkeit von $p = 2$ Procent zu erreichen, so ergiebt sich aus der obigen Formel sofort, dass die Einstellungsfehler $\Delta\beta$ mit abnehmendem Halbschatten α immer kleiner werden. In der folgenden Tabelle finden sich neben einigen Werthen von α die für $p = 2$ Procent berechneten zugehörigen Werthe von $\Delta\beta$ in Secunden:

α	10^0	8^0	6^0	4^0	2^0	1^0	$30'$
$\Delta\beta$	$90''$	$72''$	$54''$	$36''$	$18''$	$9''$	$4''$

Man wird also, um kleine Einstellungsfehler zu erhalten, den Halbschatten so gering als möglich wählen. Da aber mit abnehmendem Halbschatten zugleich die Helligkeit des Gesichtsfeldes in der Nulllage geringer wird, so darf man unter einen gewissen Grenzwerth des Halbschattens, der sich nach der Helligkeit der Lichtquelle richtet, nicht heruntergehen, weil dann bei zu dunklem Gesichtsfelde die Empfindlichkeit des Auges für Helligkeitsunterschiede geringer, also p grösser wird und somit auch $\Delta\beta$ zunimmt. Für eine gegebene Lichtquelle wird demnach bei einem gewissen Werthe von α der Einstellungsfehler $\Delta\beta$ ein Minimum, und zwar tritt dies bei um so kleinerem α ein, je intensiver die Lichtquelle ist. Es ergiebt sich also die folgende Regel: Man wähle die Lichtquelle so hell als möglich und den Halbschatten möglichst gering, doch mindestens so gross, dass das Auge ohne grosse Anstrengung die Einstellungen auszuführen vermag.

108. Methoden der Einstellung. — Es handelt sich hierbei um das Verfahren, das der Beobachter einschlägt, gleiche Helligkeiten der beiden Felder herzustellen. Es sollen nur einige besonders übliche Methoden besprochen werden, die aber schliesslich alle, richtig angewandt, zu einem guten Resultat führen.

Wenn man den Analysator zu beiden Seiten der Nulllage etwas rasch hin und her bewegt und die Theilungslinie des Gesichtsfeldes scharf fixirt, so hat man den Eindruck, als ob stets ein Schattenstreifen parallel der Trennungslinie über dieselbe auf das zuvor hellere Feld hinübergleitet. Wenn schon diese Erscheinung rein subjectiv ist, da in Wirklichkeit bei richtig regulirter Beleuchtung jedes Feld immer gleichförmig hell ist, so schliesst man doch in der Praxis vielfach auf den Eintritt der gleichen Helligkeit in dem Moment, wo der Schatten über die Trennungslinie hinüberhuscht. Bei dieser Einstellungsmethode hält man aber gewöhnlich den Analysator zu früh an; dies wird nur dann keinen Fehler verursachen, wenn man das Mittel aus mehreren Einstellungen nimmt, die abwechselnd von der

einen oder anderen Seite her vorgenommen worden sind. Indessen gewöhnt sich die Hand leicht daran, nach einigen Hin- und Herbewegungen des Analysators immer nur beim Drehen von einer und derselben Seite aus innezuhalten, was natürlich einen systematischen Fehler bei der Einstellung hervorrufen würde.

Eine andere sehr häufig befolgte Einstellungsmethode ist die folgende. Man dreht den Analysator einige Male rasch hin und her, bis man es getroffen hat, dass die Helligkeitsdifferenzen der beiden Felder möglichst gleich ausfallen, und giebt dann der Einstellschraube schätzungsweise die den beiden Endlagen entsprechende Mittellage. Diese Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn die Einstellschraube keinen merklichen todten Gang besitzt, giebt aber gute Resultate, sobald man die Contraste genügend klein wählt.

Eine dritte Einstellungsmethode hat Lippich[1]) bei allen seinen Versuchen befolgt. Man dreht den Analysator erst rascher, dann immer langsamer und schrittweise in demselben Sinne, um die Gleichheit der Felder zu erreichen; glaubt man diese überschritten zu haben, so wird zurückgedreht und die Einstellung von Neuem begonnen. Auch wird das Auge, wenn man der Gleichheit schon nahe gekommen ist, nach jedem Schritt nur für kurze Zeit geöffnet. Man erreicht nach dieser Methode natürlich nicht diejenige Stellung des Analysators, bei welcher die Felder objectiv gleiche Helligkeit haben, sondern eine Stellung, die von der ersteren um einen gewissen kleinen Winkel abweicht, der von der Grösse der Unterschiedsempfindlichkeit (etwa 1 Proc.) abhängt; man bleibt eben mit dem Analysator dort stehen, wo das Auge keinen Helligkeitsunterschied mehr zu empfinden vermag. Um also die Gleichheitsstellung des Analysators zu bestimmen, muss man abwechselnd Einstellungen von beiden Seiten her machen und aus allen das Mittel nehmen.

Man mache es sich zur Regel, die Felder immer möglichst in ihrer ganzen Ausdehnung zu beurtheilen und nach jeder Einstellung den Analysator erst merklich aus der Gleichstellung herauszudrehen, da man sonst sehr leicht systematisch die Einstellungen an derselben falschen Stelle wiederholt und dann, zuweilen unbewusst, einen sehr kleinen mittleren Einstellungsfehler erhält, der aber in Wirklichkeit von dem wahren Fehler des Resultates um das Vielfache übertroffen werden kann. So vermeide man es auch möglichst, bei einem Apparat dem Gedächtniss einzuprägen, in welchem Sinne man die Einstellschraube zu drehen hat, um zu grösseren oder kleineren Zahlen der Kreistheilung zu gelangen, da hierdurch anderenfalls unwillkürlich die Beobachtungen beeinflusst werden.

[1]) Lippich, Wiener Sitzungsberichte II, 91, 1084 (1885); II, 105, 323 (1896).

109. Jellett'scher Polarisator [1]. — Bei der mit diesem Paragraphen beginnenden Beschreibung der einzelnen Halbschattenapparate wird betreffs der optischen Einrichtung immer nur die Polarisatorvorrichtung besonders besprochen werden, da sich die anderen optischen Theile bei allen Apparaten in gleicher Weise vorfinden. Der erste Halbschattenpolarisator wurde von Jellett im Jahre 1860 construirt. Er brachte zwischen dem polarisirenden und analysirenden Nicol dicht an dem ersteren ein Prisma folgender Construction an. Ein langes Kalkspathrhomboëder, das man durch Abschleifen seiner Enden in ein gerades Prisma verwandelt, wird der Länge nach durch eine Ebene, die mit der auf seinem Hauptschnitt senkrecht stehenden Ebene den kleinen Winkel $\frac{\alpha}{2}$ bildet, in zwei Hälften zerschnitten, und dann die beiden Stücke in umgekehrter Lage wieder vereinigt, so dass nunmehr die beiden Hauptschnitte nicht mehr zusammenfallen, sondern den Winkel α, den Halbschatten, mit einander bilden. Dieses Prisma befindet sich in einer Fassung, welche an den Enden Diaphragmen mit kreisförmiger Oeffnung trägt, so dass das runde Gesichtsfeld durch den diametralen Schnitt in zwei gleiche Theile getheilt erscheint. Das polarisirende Nicol wird so befestigt, dass sein Hauptschnitt entweder den spitzen oder stumpfen Winkel, den die beiden Hauptschnitte des Rhomboëders mit einander bilden, halbirt. Das in den Apparat gelangende Licht wird dann zunächst durch das polarisirende Nicol linear polarisirt und geht hierauf durch das Kalkspathrhomboëder, in dessen beiden Hälften die Hauptschnitte schwach gegen einander geneigt sind. Dreht man nun den Analysator so, dass sein Hauptschnitt senkrecht zu dem des polarisirenden Nicols steht, so besitzen die beiden Gesichtsfeldhälften eine gleichförmige Beschattung. Diese wird beim Einschalten einer activen Substanz aufgehoben, und man hat, um sie wieder herzustellen, den Analysator um einen bestimmten Winkel zu drehen. Derselbe giebt die stattgefundene Ablenkung an.

Die aus zwei Theilen bestehende Jellett'sche Polarisatorvorrichtung wurde später in der Weise vereinfacht, dass man vor dem Zusammenkitten der beiden Hälften eines gewöhnlichen Nicol'schen Prismas die eine Hälfte senkrecht zum Hauptschnitt spaltet, einen Keil von kleinem Keilwinkel α herausnimmt und dann die drei Stücke zu einem einzigen Prisma vereinigt. Die gespaltene Hälfte, bei der die Hauptschnitte wieder den Halbschattenwinkel α mit einander bilden, wird beim Befestigen des Polarisators im Apparat dem Analysator zugekehrt. Es treten hier ganz dieselben Erscheinungen auf wie im obigen Falle, da ja das durch die Kittschicht des Polarisators hindurchgelangende Licht nur noch in einer einzigen Ebene schwingt. Dieses Jellett'sche Zwillingsprisma findet sich häufig auch als Schmidt-

[1]) Jellett, Rep. Brit. Assoc. 29, 13 (1860).

Haensch'scher Polarisator bezeichnet, weil letztere diesen Polarisator bei den einfacheren Halbschattensaccharimetern noch regelmässig verwenden.

110. Cornu'scher Polarisator [1]. — Dieser hat mit dem zuletzt besprochenen Jellett'schen Polarisator sehr grosse Aehnlichkeit und wird in der Weise hergestellt, dass man ein gewöhnliches Nicol'sches Prisma, entsprechend der Ebene der kleinen Diagonalen, der ganzen Länge nach entzwei schneidet, dann jede Schnittfläche um einen kleinen Winkel $\frac{\alpha}{2}$ abschleift und die Stücke wieder zusammenkittet. Es entsteht so ein doppeltes Nicol'sches Prisma, welches zwei den Halbschattenwinkel α mit einander bildende Hauptschnitte besitzt. Bei diesem Polarisator tritt natürlich aus jeder Hälfte nur die ausserordentliche Componente heraus, und wir haben daher ein Gesichtsfeld, dessen beide Theile so beschaffen sind, dass die Polarisationsrichtung aller Strahlen des einen Feldes mit der Polarisationsrichtung aller Strahlen des anderen Feldes den Winkel α bildet. Stellt man also den Analysator so ein, dass sein Hauptschnitt diesen Halbschattenwinkel α halbirt, so wird das Gesichtsfeld eine gleichförmige schwache Beschattung annehmen.

Die Polarisatoren von Jellett und Cornu haben einerseits den Vorzug, dass man beliebige heterogene und homogene Lichtquellen anwenden kann, besitzen aber andererseits den grossen Nachtheil, dass der Halbschattenwinkel ein unveränderlicher ist. Bei dem nunmehr zu besprechenden Laurent'schen Polarisator findet, wie wir sehen werden, gerade das Gegentheil statt; derselbe besitzt einen veränderlichen Halbschatten, ist aber in jedem einzelnen Falle immer nur für eine einzige bestimmte, homogene Lichtquelle verwendbar.

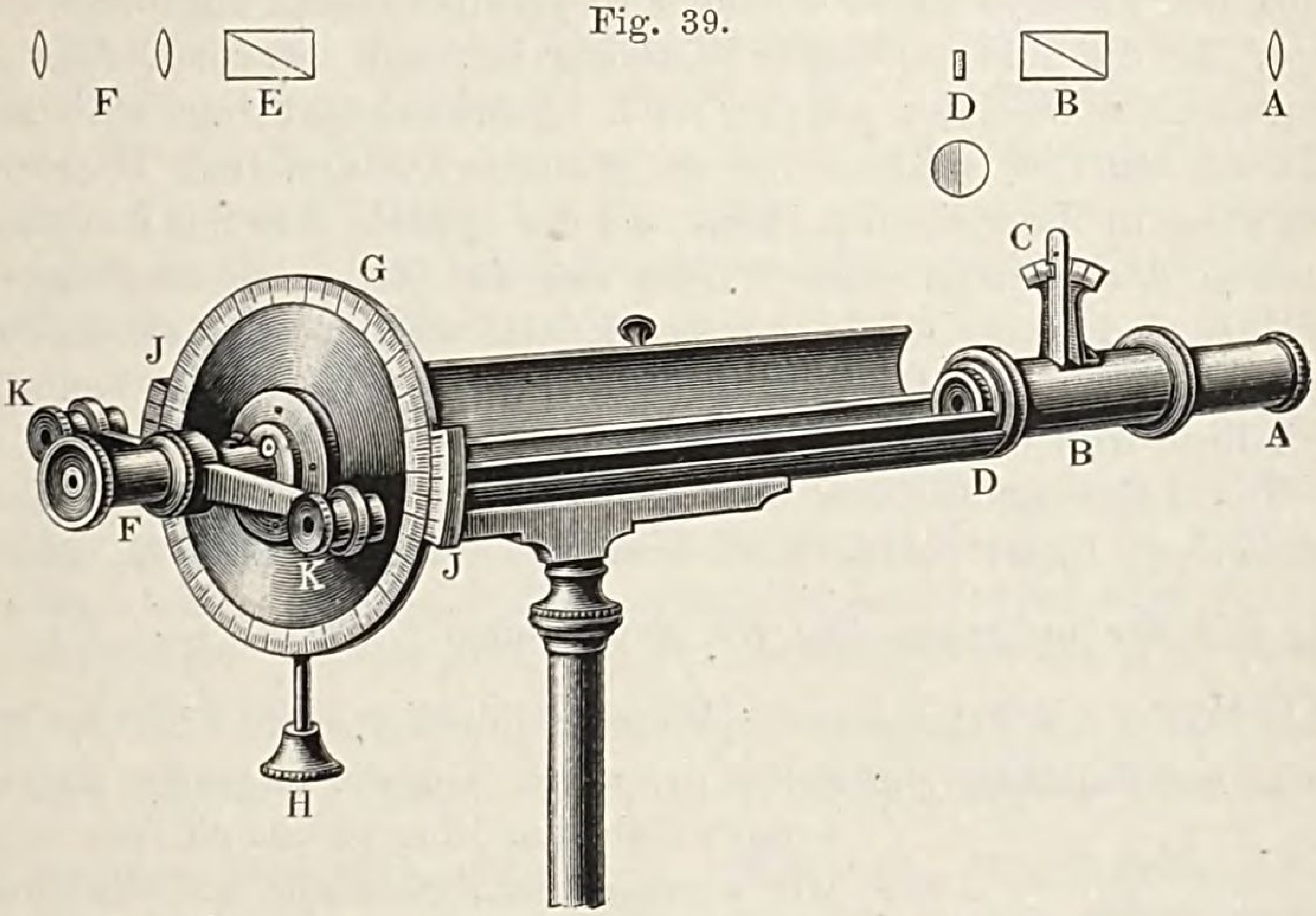
4. Laurent'scher Halbschattenapparat [2].

111. Beschreibung des Apparates. — Bei dem in Fig. 39 abgebildeten Laurent'schen Apparat durchdringt das von einer homogenen Lichtquelle ausgehende Licht zunächst die Beleuchtungslinse *A* und darauf die Polarisatorvorrichtung. Diese besteht aus einem polarisirenden Nicol *B*, welches sich mittelst des damit verbundenen Hebels *C* um eine gewisse, an einem Gradbogen ablesbare Grösse drehen und festklemmen lässt, und einer dünnen, parallel zur optischen Axe geschliffenen Quarzplatte *D*, welche auf einem kreisförmigen Diaphragma so befestigt ist, dass sie die Hälfte der Oeffnung bedeckt. Am anderen

[1] Cornu, Bull. soc. chim. [2] **14**, 140 (1870). — [2] Laurent, Dingl. Polyt. Journ. **223**, 608 (1877). Bezugsquelle: Schmidt und Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

Ende des Apparates liegen der Analysator E und das Fernrohr F. Letztere Theile sind mit der Kreisscheibe G verbunden und mit dieser drehbar. Zu diesem Zwecke befindet sich an der hinteren Seite der

Fig. 39.



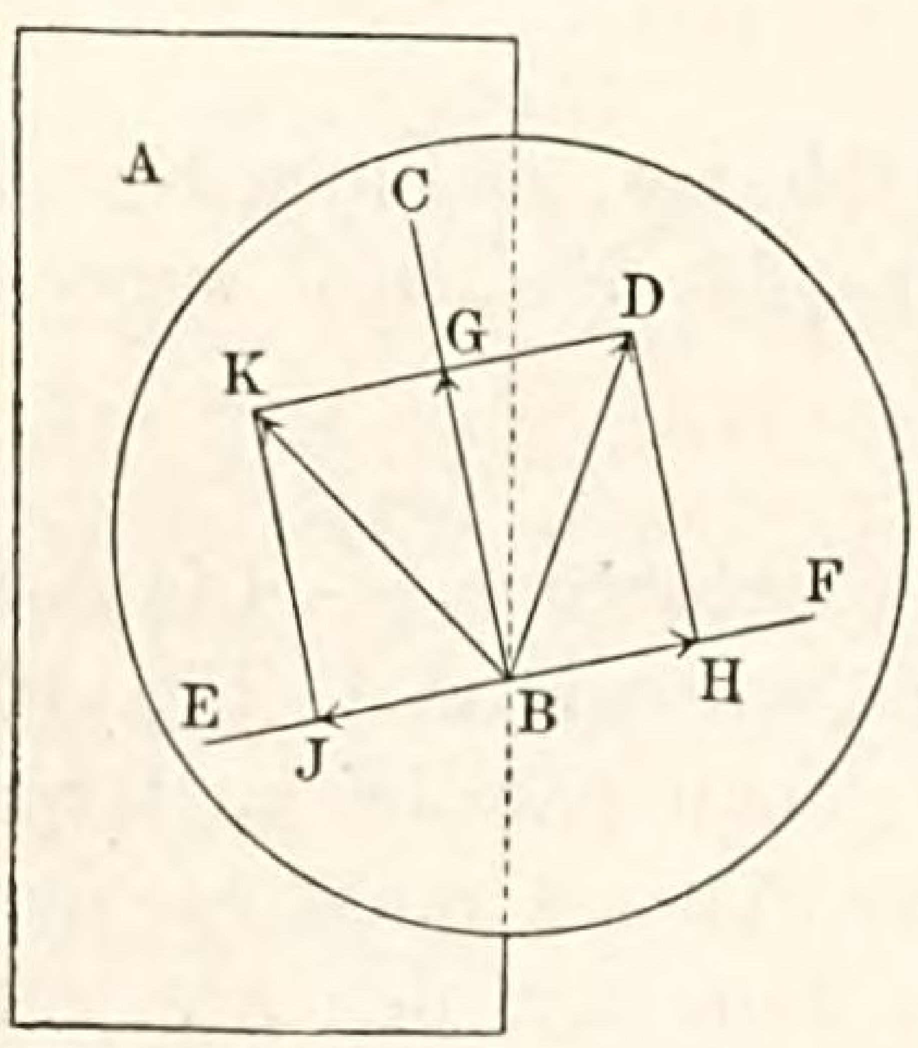
Scheibe ein conisches Zahnrad, welches in ein kleines, mit dem Knopf H verbundenes Getriebe eingreift. Die feststehenden Nonien J werden mittelst der drehbaren Lupen K abgelesen.

112. Princip des Laurent'schen Polarisators. — Die das Polarisatordiaphragma zur Hälfte bedeckende Quarzplatte A, Fig. 40 (a. f. S.), muss vollkommen planparallel und genau parallel zu ihrer optischen Axe BC geschliffen sein. Die Dicke der Platte d hängt von der Wellenlänge λ des homogenen Lichtes ab, mit dem man den Apparat beleuchten will. Die Dicke muss nämlich so gewählt werden, dass die parallel und senkrecht zur Axe der Platte polarisirten Strahlen bei ihrem Durchtritt einen Gangunterschied δ erleiden, der gleich einem ungeraden Vielfachen der halben Wellenlänge ist. Bezeichnet man also den ordentlichen resp. den ausserordentlichen Brechungsexponenten des Quarzes für Strahlen von der Wellenlänge λ mit n_o resp. n_e, so lautet die Forderung $\delta = d(n_e - n_o) = (2m + 1)\frac{\lambda}{2}$, wenn m eine beliebige ganze Zahl ist. Hieraus folgt die Dicke der Platte $d = (2m + 1)\frac{\lambda}{2} : (n_e - n_o)$. Da die Apparate stets für Natriumlicht eingerichtet werden, so ist in diesem Falle $\lambda = 0{,}0005893$ mm, $n_o = 1{,}5442$, $n_e = 1{,}5533$ und die minimale Dicke ($m = 0$) 0,0324 mm. Da aber eine solche Platte für die Benutzung zu dünn ist, so wird ein ungerades Vielfaches dieser Dicke innerhalb eines halben Millimeters genommen. Auch diese

Quarzplatten haben zumeist noch eine planparallele Glasplatte zur Unterlage. Will man die Quarzplatte prüfen, ob sie die richtige Dicke besitzt, so kann man die folgende Methode benutzen. Man stellt zwei Nicol'sche Prismen hinter einander in paralleles Licht von der Wellenlänge, für die die Quarzplatte bestimmt ist, und zwar so, dass ihre Hauptschnitte einander parallel sind. Dazwischen bringt man senkrecht zu den Lichtstrahlen die zu prüfende Quarzplatte. Dreht man dann diese in ihrer eigenen Ebene, bis die optische Axe mit den Hauptschnitten der Prismen einen Winkel von 45^0 bildet, so erscheint das Gesichtsfeld dunkel, sobald die Quarzplatte wirklich eine solche Dicke besitzt, dass sie einen Gangunterschied von einem ungeraden Vielfachen der halben Wellenlänge erzeugt.

Die Polarisationsebene und Amplitude des aus dem Polarisator kommenden, linear polarisirten, homogenen Lichtes sei BD, und sie bilde mit der optischen Axe BC den Winkel $CBD = \frac{\alpha}{2}$. Das die rechte Hälfte des Polarisatordiaphragmas durchsetzende Licht ist dann also in der Richtung BD linear polarisirt. Um die folgenden Betrachtungen nicht unnöthig zu compliciren, wollen wir voraussetzen, dass alle auf die Quarzplatte fallenden Strahlen dieselbe senkrecht treffen, was ja in Wirklichkeit auch angenähert der Fall ist. Alsdann wird jeder Strahl beim Eintritt in die Quarzplatte in einen ordentlichen und einen ausserordentlichen Strahl zerlegt, deren Brechungsebenen der Hauptschnitt ist, d. i. die durch die Plattenaxe BC senkrecht zur Platte gelegte Ebene. Nach §. 90 stellt dann diese Ebene zugleich die Polarisationsebene des ordentlichen Strahles dar, während der ausserordentliche Strahl senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist. Demnach wird ein in die Platte eindringender Strahl mit der Amplitude BD in die beiden Componenten BG und BH zerlegt, wenn EF senkrecht zu BC ist. Hierbei ist die ordentliche Componente BG parallel zur Plattenaxe polarisirt, die ausserordentliche Componente BH senkrecht zur Axe polarisirt. Beide Componenten durchsetzen die Quarzplatte in genau senkrechter Richtung. Nun ist aber die Dicke der Platte so gewählt, dass die parallel und senkrecht zur Axe polarisirten Strahlen bei ihrem Durchtritt einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge oder, was dasselbe ist, von einer halben Schwingung erleiden. Nehmen wir also an, dass in dem Moment, wo der Strahl BD die Platte trifft und die Zerlegung in die beiden Componenten BG und BH erfolgt, die Schwingungen letzterer gleichzeitig von B aus beginnen und nach G resp. H hin gerichtet sind, so wird im Moment, wo die

Fig. 40.



Componenten die Platte verlassen, die eine Componente um eine halbe Schwingung voraus sein. Denken wir uns also wiederum, dass in diesem Augenblicke die Schwingungen wieder gleichzeitig in B beginnen, und etwa die Schwingung der ordentlichen Componente wieder nach G hin erfolgt, so muss die Schwingung der ausserordentlichen Componente nach J hin, entgegengesetzt H, gerichtet sein. Natürlich ist die Amplitude BJ gleich BH, wenn man von der Reflexion und Absorption absieht. Es treten mithin aus der Platte zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen, deren Polarisationsebenen zwar dieselben sind wie innerhalb der Platte, die aber einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge besitzen. Durch den Analysator werden beide Strahlen auf die gleiche Polarisationsebene zurückgeführt und damit in Stand gesetzt, zu interferiren. Da aber nun der Gangunterschied der beiden Strahlen gerade eine halbe Wellenlänge oder ein ungerades Vielfaches derselben beträgt, so bleibt das schliessliche Resultat ungeändert, wenn wir die beiden Strahlen BG und BJ durch den Strahl BK ersetzen, dessen Polarisationsebene und Amplitude BK mit der optischen Axe BC den Winkel $\frac{\alpha}{2}$ bildet. Das aus der Platte tretende Licht nimmt also die Form geradlinig polarisirten Lichtes an, dessen Polarisationsrichtung bezüglich des Hauptschnittes der Platte symmetrisch gelegen ist zur Polarisationsrichtung des aus dem Polarisator kommenden Lichtes. Demnach besteht das Gesichtsfeld aus zwei Theilen, deren Polarisationsrichtungen symmetrisch zur Plattenaxe liegen. Der Halbschatten α ist gleich dem doppelten Winkel, den die optische Axe der Quarzplatte mit der zum Hauptschnitt des Polarisators senkrechten Ebene bildet. Stellt man also den Analysator so, dass sein Hauptschnitt den Halbschattenwinkel halbirt, d. h. der optischen Axe der Quarzplatte parallel ist, so wird nach §. 105 das Gesichtsfeld gleichförmig beschattet sein.

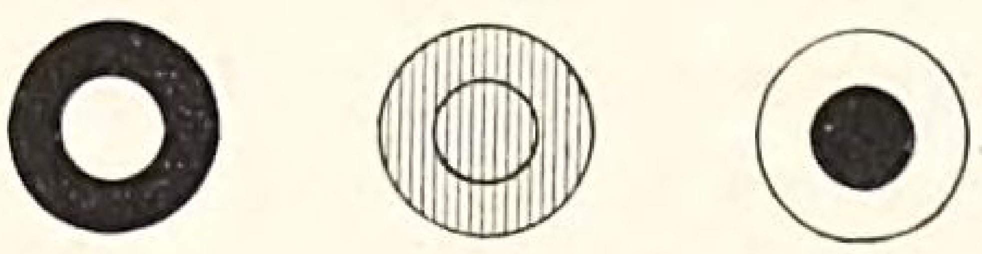
113. Genauigkeit des Laurent'schen Apparates. — Betreffs Ausführung der Beobachtungen sei auf §. 93 und §. 97 verwiesen. Was die Beleuchtung anbelangt, so werde nochmals bemerkt, dass dieselbe stets mit solchem homogenen Licht erfolgen muss, für welches die Laurent'sche Platte einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge giebt. Bis jetzt sind von den Mechanikern die Platten stets für Natriumlicht hergerichtet worden; die Drehungswinkel anderer Strahlen lassen sich mit solchen Apparaten nicht bestimmen, was ein Nachtheil derselben ist.

Die Empfindlichkeit eines Laurent-Polarimeters hängt nach §. 107 von dem gewählten Halbschatten ab. Dieser ist veränderlich, da man dem Hauptschnitt des drehbaren Polarisators eine beliebige Lage zur optischen Axe der Quarzplatte geben kann. Aber selbst wenn man eine ziemlich lichtschwache Natriumflamme (Bunsenbrenner mit Koch-

salzperle) und demgemäss einen grossen Halbschatten von etwa 8° anwendet, beträgt der mittlere Fehler einer Einstellung nur noch etwa ± 2 Bogenminuten; jedoch lässt sich derselbe bei helleren Lichtquellen und kleinerem Halbschatten unter eine Minute herunterdrücken.

Diese Empfindlichkeit hat neuerdings der Mechaniker Heele[1]) durch eine andere Anordnung des Gesichtsfeldes noch zu erhöhen versucht. Derselbe befestigt die Laurent'sche Platte in dem Polarisatordiaphragma nicht so, dass sie die eine Hälfte des letzteren bedeckt, sondern er gestaltet die Platte kreisförmig und kittet sie centrisch auf eine grössere, gleichfalls kreisförmige Glasplatte. Das Gesichtsfeld erscheint daher, wie aus Fig. 41 ersichtlich ist, concentrisch getheilt. — Mit dem Laurent'schen Apparat kann man einen Drehungswinkel leicht bis auf etwa ± 20″ genau bestimmen. Soll diese Genauigkeit einen realen Werth besitzen, so dürften natürlich die bei der Bestimmung des Drehungswinkels durch die optische Einrichtung des Apparates eventuell verursachten systematischen Fehler nur wenige Secunden betragen. Das Gegentheil hat aber schon im Jahre 1890 Lippich[2]) sowohl theoretisch als auch experimentell nachgewiesen und gezeigt, dass das Laurent'sche Polarimeter überhaupt kein exactes Messinstrument ist. Obwohl Lippich[3]) diese Arbeit im Jahre 1892 noch einmal im Auszuge unter Weglassung der mathematischen Entwickelungen veröffentlicht hat, scheint dieselbe bisher doch nur wenig beachtet worden zu sein, da erst kürzlich wieder mehrere Forscher[4]) mit Hülfe des Laurent'schen Apparates sehr subtile Messungen ausgeführt haben. Es dürfte deshalb angebracht sein, die Hauptresultate der Lippich'schen Untersuchungen hier kurz wiederzugeben.

Fig. 41.



Recapituliren wir zunächst die Bedingungen, die erfüllt sein mussten, damit das aus der Laurent'schen Platte tretende Licht die Form von in einer einzigen Richtung polarisirtem Licht annimmt, und sehen wir zu, inwieweit diese Bedingungen erfüllbar sind. Die erste Bedingung, dass alle auf die Platte fallenden Strahlen dieselbe senkrecht treffen, kann nie genau erfüllt werden; es ist also der durch die Platte erzeugte Gangunterschied eine Function der Richtung der einfallenden Strahlen, so dass niemals der Gangunterschied für alle Strahlen derselben Wellenlänge genau eine halbe Wellenlänge betragen kann. Die übrigen Bedingungen, dass die Platte vollkommen planparallel ist, dass sie genau parallel zur optischen Axe geschliffen ist, und dass sie vor Allem genau die richtige Dicke besitzt, alle diese Bedingungen werden gleichzeitig

[1]) Heele (Berlin O, Grüner Weg 104), Zeitschr. f. Instr. 16, 269 (1896). — [2]) Lippich, Zur Theorie der Halbschattenpolarimeter, Wien. Sitzungsber. II, 99, 695 (1890). — [3]) Lippich, Ueber die Vergleichbarkeit polarimetrischer Messungen, Zeitschr. f. Instr. 12, 333 (1892). — [4]) Rodger und Watson, Phil. Trans. London 186 A, 621 (1895); Z. phys. Ch. 19, 323 (1896).

nie an einer Platte erfüllt sein. Hinzu kommt noch, dass man es als ein grosses Glück zu bezeichnen hat, wenn man in den Besitz einer vollkommen homogenen Quarzplatte gelangt. Trotz aller dieser Fehler werden zwar alle aus der Platte tretenden, ordentlichen und ausserordentlichen Componenten linear polarisirt sein, aber es werden die Polarisationsebenen aller ordentlichen Componenten für sich genommen und die aller ausserordentlichen Componenten für sich genommen nicht mehr zusammenfallen, und die Gangunterschiede werden beträchtlich von einander abweichen. Es wird also mit anderen Worten das aus der Platte tretende Licht alle Formen des elliptisch polarisirten annehmen können. Die sämmtlichen Strahlen werden nun durch den Analysator auf die gleiche Polarisationsebene zurückgeführt und interferiren dann. Bedenkt man jetzt, dass der Laurent'sche Apparat immer für Natriumlicht, also keineswegs ganz homogenes Licht, eingerichtet ist, so wird man die Möglichkeit zugeben, dass das schliessliche Resultat der Interferenz von Apparat zu Apparat wegen der damit verbundenen Variationen in den Gangunterschieden veränderlich ist, und dass das aus dem Analysator tretende Licht eine von Apparat zu Apparat variirende Zusammensetzung besitzt. Zieht man also die Rotationsdispersion der activen Substanz, deren Drehungswinkel bestimmt wird, in Betracht, so folgt ohne Weiteres, dass die beobachteten Drehungswinkel von Apparat zu Apparat werden differiren können. Es bedarf mithin nur noch des Nachweises, dass diese Differenzen ganz beträchtliche sein können.

Wie wir später sehen werden, bleibt bei dem von Lippich construirten Halbschattenapparat das Licht für alle Wellenlängen linear und nach derselben Richtung polarisirt, so dass für diese Apparate sich keine Differenzen bei der Bestimmung eines und desselben Drehungswinkels ergeben können. Wir denken uns jetzt den constanten Drehungswinkel einer activen Substanz der Reihe nach in einem Lippich'schen und verschiedenen Laurent'schen Apparaten gemessen, wobei jedesmal die gleiche constante Natriumflamme benutzt wird. Dann werden also die Angaben der verschiedenen Laurent'schen Apparate gegenüber dem Drehungswinkel im Lippich um veränderliche Grössen differiren. In dem theoretischen Theile seiner Arbeit zeigt nun Lippich Folgendes. Die Differenz der Drehungswinkel in einem Laurent und im Lippich ist proportional der Grösse des Drehungswinkels, und der Proportionalitätsfactor ist eine Function des Halbschattens des Laurent'schen Apparates und der Beschaffenheit der Laurent'schen Platte. Also selbst in einem und demselben Laurent'schen Apparat wird der beobachtete Drehungswinkel mit dem Halbschatten variiren. Führt man nun in die Gleichungen bestimmte Werthe ein, wie sie wirklich vorkommen können, so ergeben sich Differenzen bis zu $\pm$ 160″ bei einem Drehungswinkel von etwa 22°. Hierbei ist jedoch noch zu berücksichtigen, dass Lippich in seinen Rechnungen

alle oben aufgestellten Bedingungen als erfüllt ansieht und nur den Umstand in Rechnung zieht, dass eben die Laurent'sche Platte nur für eine einzige Wellenlänge des Natriumlichtes die richtige Dicke besitzen kann. In Wirklichkeit werden also noch grössere Differenzen auftreten können.

In Uebereinstimmung mit diesen theoretischen Erwägungen stehen die von Lippich angestellten Experimente. Den constanten Drehungswinkel von etwa 24° lieferte eine Quarzplatte. Das Chlornatriumlicht wurde durch zwei Schichten einer Kaliumdichromatlösung und einer Kupferchloridlösung von bekannter Zusammensetzung filtrirt, so dass die Farbendifferenz eine äusserst geringe war. Aus vielen sehr gut unter einander übereinstimmenden Versuchsreihen ergaben sich die Differenzen zwischen den Angaben eines Lippich'schen Apparates und zweier Laurent'schen Platten zu 45″ und 82″. Die Angaben verschiedener Laurent'scher Polarimeter und selbst eines und desselben Instrumentes bei verschiedenem Grade der Beschattung können daher unter einander und gegenüber dem Lippich'schen Polarimeter um Grössen differiren, welche die möglichen und zulässigen Beobachtungsfehler sehr bedeutend übersteigen. Es ist somit der Schluss berechtigt, dass man einen mit Hülfe des Laurent'schen Halbschattenapparates gemessenen Drehungswinkel höchstens auf 0,2 Proc. als richtig verbürgen kann.

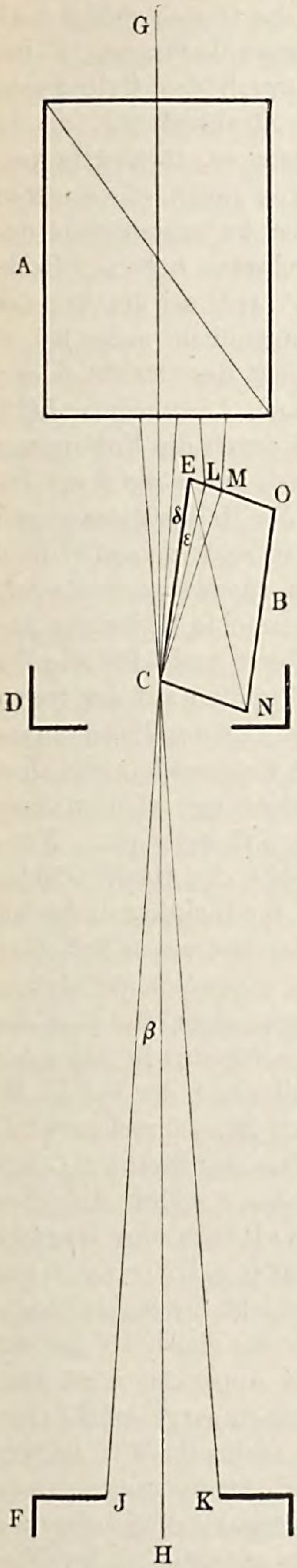
5. Lippich'sches Halbschattenpolarimeter[1]).

(Optische Einrichtung.)

114. Instrument mit zweitheiligem Gesichtsfelde. — Die Polarisatorvorrichtung nach Lippich verbindet die Veränderlichkeit des Halbschattens mit der Anwendbarkeit beliebiger heterogener und homogener Lichtquellen und entspricht daher den beiden Hauptanforderungen, welche an einen möglichst vollkommen construirten Halbschattenapparat zu stellen sind. Die Construction des Lippich'schen Polarisators ist die denkbar einfachste. Vor dem polarisirenden Nicol *A*, Fig. 42, befindet sich, dem Analysator zugekehrt, ein zweites kleineres Nicol'sches Prisma *B*, das nur die Hälfte des grösseren bedeckt und deshalb als Halbprisma bezeichnet wird. Dasselbe wird so justirt, dass die in der Zeichnung zu einem Punkt verkürzte, scharfe Kante *C* in die Axenebene des Apparates fällt und das kreisrunde Polarisatordiaphragma *D* in gleiche Hälften theilt. Die Kante *C* wird mit dem Fernrohre anvisirt. Während das Halbprisma festsitzt, ist das grosse Prisma *A* um die Rohraxe behufs

[1]) Lippich, Naturwissenschaftl. Jahrbuch „Lotos", neue Folge, 2. Bd., Prag 1880; Zeitschr. f. Instr. **2**, 167 (1882); Wien. Sitzungsber. II, **91**, 1081 (1885); Zeitschr. f. Instr. **14**, 326 (1894); Wien. Sitzungsber. II, **105**, 317 (1896).

Fig. 42.



Aenderung der Beschattung drehbar. Die Hauptschnitte der beiden Prismen mögen den spitzen Winkel α mit einander bilden. Dann ist das aus dem Prisma A kommende und durch die freie Hälfte des Gesichtsfeldes gelangende Licht senkrecht zum Hauptschnitt des Prismas A polarisirt. Der andere Theil der aus dem Prisma A kommenden Strahlen wird bei seinem Eintritt in das Halbprisma B in zwei Componenten zerlegt, von denen nur diejenige, die senkrecht zum Hauptschnitt des Halbprismas polarisirt ist, hindurchgelassen wird. Das durch die bedeckte Hälfte des Gesichtsfeldes gelangende Licht ist also senkrecht zum Hauptschnitt des Halbprismas polarisirt. Wir haben mithin ein aus zwei Theilen bestehendes Gesichtsfeld, deren Polarisationsrichtungen den veränderlichen Halbschattenwinkel α mit einander bilden. Zugleich bleibt auch das Licht jeder Gesichtsfeldhälfte für alle Wellenlängen linear und nach derselben Richtung polarisirt, so dass der Lippich'sche Polarisator als die vollkommenste Halbschattenvorrichtung zu bezeichnen ist. Da ein Theil des auf das Halbprisma fallenden Lichtes beim Durchgange durch dasselbe reflectirt, absorbirt und ausgelöscht wird, so ist die Intensität der bedeckten Hälfte stets kleiner als die der freien Hälfte. In der Nulllage wird also der Hauptschnitt des Analysators den Halbschattenwinkel nicht genau halbiren, sondern mit der Polarisationsrichtung des ganzen Prismas einen kleineren Winkel als mit der Polarisationsrichtung des Halbprismas einschliessen. Im Uebrigen siehe §. 105 bis 108.

Eine besondere Construction und Justirung erfordert das Halbprisma. Es kann nicht einfach so hergestellt werden, dass man ein Prisma mit geraden Endflächen mit der einen Seitenfläche CE in die Axenebene des Apparates bringt, weil dann die Seitenfläche CE die in ihrer Nähe verlaufenden Strahlenkegel theilweise abblendet. Ist F das kreisförmige Analysatordiaphragma, und ist nach §. 96 für einen vollkommen correcten Strahlengang gesorgt, so

wird jede Hälfte des Gesichtsfeldes eine ganz gleichförmige Helligkeit besitzen, falls jeder von irgend einem Punkte des Gesichtsfeldes ausgehende Strahlenkegel, dessen Basis das Analysatordiaphragma F ist, rückwärts bis zum ganzen Prisma A verfolgt durch das Halbprisma keine partielle Abblendung erfährt, und alle die Strahlenkegel, die zu den Punkten auf der freien Seite der Kante C gehören, rückwärts verlängert nicht etwa theilweise durch das Halbprisma gehen, alle anderen Strahlenkegel aber, die zu den Punkten auf der bedeckten Seite der Kante C gehören, das ganze Halbprisma durchsetzt haben. Beide Forderungen lassen sich nun durchaus erfüllen. GH sei die Axe des Apparates. Wir betrachten zunächst einen unendlich nahe bei C gelegenen und zu der freien Seite gehörigen Punkt des Gesichtsfeldes. Der halbe Oeffnungswinkel JCH des zugehörigen Lichtkegels JCK sei β, der durch das Analysatordiaphragma und durch die Entfernung desselben vom Polarisatordiaphragma bestimmt ist, indem $\sin\beta = JK : 2\,CJ$ ist. Giebt man dann der Seitenfläche CE des Halbprismas gegen die Axenebene GH eine Neigung, die noch um den sehr kleinen Winkel δ grösser als β ist, so wird der Lichtkegel JCK rückwärts verlängert das Prisma A treffen, ohne durch das Halbprisma eine theilweise Abblendung zu erleiden. Dasselbe gilt natürlich erst recht für alle die Lichtkegel, die zu den von C weiter entfernten Punkten auf der freien Seite der Kante C gehören. Wird die Seitenfläche CE des Halbprismas polirt, so ist ersichtlich, dass alle vom Prisma A kommenden Strahlen, die auf die äussere Fläche CE fallen, so zur Seite geworfen werden, dass sie nicht durch das Analysatordiaphragma JK gelangen. Nunmehr betrachten wir die zu der bedeckten Hälfte des Gesichtsfeldes gehörenden Strahlenkegel, und es sei jetzt JCK der Lichtkegel, der zu einem unendlich nahe bei C gelegenen Punkte der bedeckten Seite des Gesichtsfeldes gehört. Derselbe dringt natürlich rückwärts verfolgt in das Halbprisma ein und wird letzteres durchsetzen, ohne eine partielle Abblendung zu erleiden, falls das Halbprisma so construirt ist, dass der Strahl KC etwa nach CL gebrochen wird, weil dann der Strahl JC noch weiter in das Halbprisma hinein, etwa nach M, gebrochen wird. Das Halbprisma muss also so beschaffen sein, dass der Strahl CL mit der Seitenfläche CE noch einen sehr kleinen Winkel ε bildet. Um dies zu ermöglichen, darf das Halbprisma nicht vollkommen gerade Endflächen besitzen, sondern es muss der Winkel $ECN = \gamma$ etwas grösser als 90^0 sein. Eine einfache Rechnung ergiebt für γ den Werth $\gamma = 90^0 + 4\beta + 3\varepsilon + 2\delta$, wobei ε und δ etwa gleich $10'$ gesetzt werden können. Je nach den Dimensionen des Apparates wird also γ etwa zwischen 92^0 und 94^0 liegen müssen. Jedoch sorge man dafür, dass die optische Axe des Halbprismas wieder senkrecht zur Längskante CE steht und zugleich parallel oder noch besser senkrecht zu den brechenden Kanten E und N. Was nun die Strahlenkegel der von C weiter entfernten Punkte betrifft, so bilden die sämmtlichen Strahlen

derselben kleinere Winkel mit dem Einfallsloth der Fläche CN als der Strahl KC, woraus folgt, dass die sämmtlichen Strahlen das Halbprisma ungehindert durchsetzen werden. Alle anderen Strahlen aber, die innerhalb des Winkels ε verlaufen oder auf die innere Seite der polirten Fläche CE fallen, werden wieder so zur Seite geworfen, dass sie nicht in den Analysator gelangen. Ein kleiner Theil der Fläche EO in der Nähe der Kante E, nämlich der Theil EL, bleibt also ganz unwirksam, so dass die mangelnde Schärfe dieser Kante E von keinem Einfluss ist. Nur die Kante C muss vollkommen scharf und fehlerfrei sein. Auf diese Weise behalten mithin die beiden Hälften des Gesichtsfeldes vollkommen gleiche Helligkeit bis unmittelbar an die Trennungslinie heran, und man wird, wenn die Kante C nur einigermaassen gut gearbeitet ist, gegen das Ende der Einstellung eine Trennungslinie nicht mehr mit einiger Sicherheit wahrnehmen können. Dies ist aber ein Erforderniss für eine leichte und genaue Einstellung.

Leider stellen die Optiker die Halbprismen nicht immer genau den obigen Vorschriften gemäss her, so dass bei der Einstellung auf Helligkeitsgleichheit der Felder die Kante C als dicke schwarze Trennungslinie erscheint, wodurch natürlich die Genauigkeit der Einstellungen nicht unwesentlich beeinträchtigt wird. Diesem Fehler lässt sich aber, wenigstens theilweise, abhelfen, wenn man der dicht vor der Lichtquelle befindlichen Blende eine rechteckige Gestalt giebt, ihre längeren Seiten senkrecht zur Kante C stellt und dieselben etwa viermal so gross macht, als es nach der Beleuchtungslinse und dem Analysatordiaphragma nöthig wäre. Hierdurch wird wieder eine sehr feine Trennungslinie erzeugt, jedoch befindet sich dann gegen das Ende der Einstellung zwischen den beiden Feldern eine der Kante C parallele, schmale, etwas hellere Partie, die aber lange nicht so störend wirkt als die scharfe schwarze Trennungslinie. Bei richtiger Construction des Lippich'schen Polarisators lässt sich aber, das möge nochmals betont werden, die durch die Kante C erzeugte Trennungslinie vollkommen zum Verschwinden bringen.

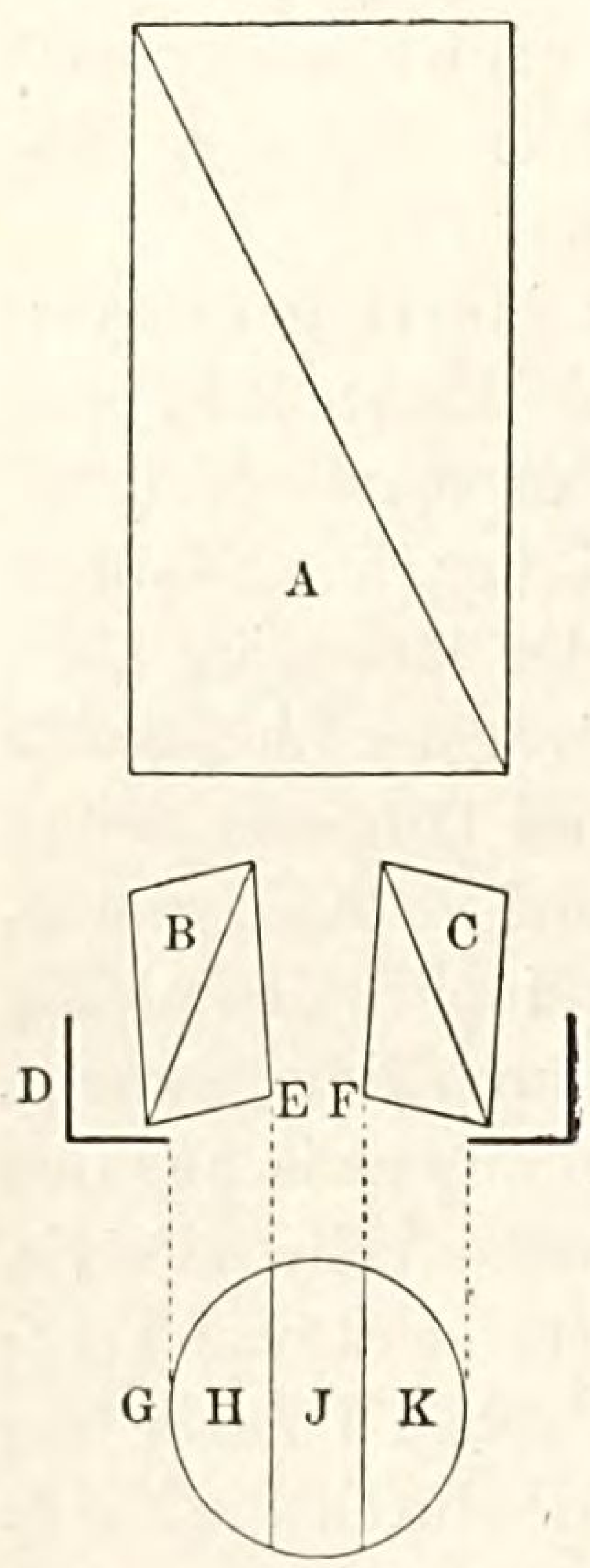
Was die Genauigkeit eines Lippich'schen Apparates mit zweitheiligem Gesichtsfelde betrifft, so beträgt bei genügender Helligkeit bei einem Halbschatten von einem Grad der mittlere Fehler einer Einstellung nur etwa ± 15 Bogensecunden, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die Einstellungen von beiden Seiten her erfolgen und die Abweichungen vom schliesslichen Mittel aller Einstellungen genommen werden.

115. Instrument mit dreitheiligem Gesichtsfelde. — Man erhält ein Feld dieser Art, indem man zwei Halbprismen B und C vor dem grossen polarisirenden Nicol A in symmetrischer Stellung anbringt, wie es in nachstehender Fig. 43 (a. f. S.) schematisch dargestellt ist. Die mit dem Fernrohr anvisirten scharfen Kanten E und F theilen dann das

durch das kreisförmige Polarisatordiaphragma D begrenzte Gesichtsfeld G in die drei Felder H, J und K. Die Breite des Mittelfeldes J darf nicht zu gross gewählt werden, damit es möglich ist, die beiden Trennungslinien gleichzeitig zu überblicken. Bei nicht zu grossem Gesichtsfelde nimmt man die Breite des Mittelfeldes am besten so, dass die drei Felder nahezu gleichen Flächeninhalt haben. Was die Construction und Justirung der beiden Halbprismen betrifft, so behält das im vorigen Paragraphen Gesagte in allen Punkten seine Gültigkeit.

Sind die Hauptschnitte der beiden Halbprismen genau parallel gestellt und bilden dieselben mit dem Hauptschnitt des um seine Längsaxe drehbaren Prismas A den Halbschattenwinkel α, so wird, wenn man nun den Analysator in eine Lage dreht, bei welcher etwa die beiden Felder H und J gleiche Helligkeiten haben, auch das dritte Feld K dieselbe Helligkeit besitzen, falls die beiden Halbprismen von möglichst gleicher Beschaffenheit gewählt sind. Vor Allem ist also darauf zu achten, dass die beiden Seitenprismen gleich starke Auslöschung geben; man prüft dies am besten, indem man bei sehr intensiver Lichtquelle den Analysator auf grösste Dunkelheit der beiden Seitenfelder einstellt und dann das Prisma A so dreht, dass auch das Mittelfeld möglichst dunkel ist; in dieser Lage ist eine Ungleichheit der Seitenprismen am deutlichsten zu erkennen. — Der Vortheil dieser Anordnung, bei der also auch immer auf die gleiche Helligkeit aller drei Felder eingestellt wird, gegenüber dem zweitheiligen Gesichtsfelde besteht in der Vermehrung der Felder, an denen die Gleichheit der Helligkeit beurtheilt werden kann, und die so lange günstig wirken wird, als die Dimensionen der einzelnen Felder nicht zu klein werden.

Fig. 43.



Besonders erwähnenswerth ist der Umstand, dass die Hauptschnitte der beiden Seitenprismen nicht vollkommen genau parallel zu sein brauchen, ja die folgenden Betrachtungen werden sogar zeigen, dass durch eine kleine Verdrehung des einen Halbprismas gegen das andere die Genauigkeit der Einstellungen noch erhöht wird. Denken wir uns die Halbprismen zunächst genau parallel gestellt und den Analysator in jener Lage, bei welcher die drei Felder, objectiv genommen, gleiche Helligkeiten haben, so wird man den Analysator nach rechts und links um einen gewissen, vom gewählten Halbschatten α abhängenden Winkel β zu drehen haben, damit ein Helligkeitsunterschied zwischen dem Mittelfelde und den Seitenfeldern eben schon bemerkbar zu werden beginnt. Es wäre also 2β ein Maass für die Unsicherheit der Einstellung bei der jetzigen Anordnung; sieht man von der Vermehrung

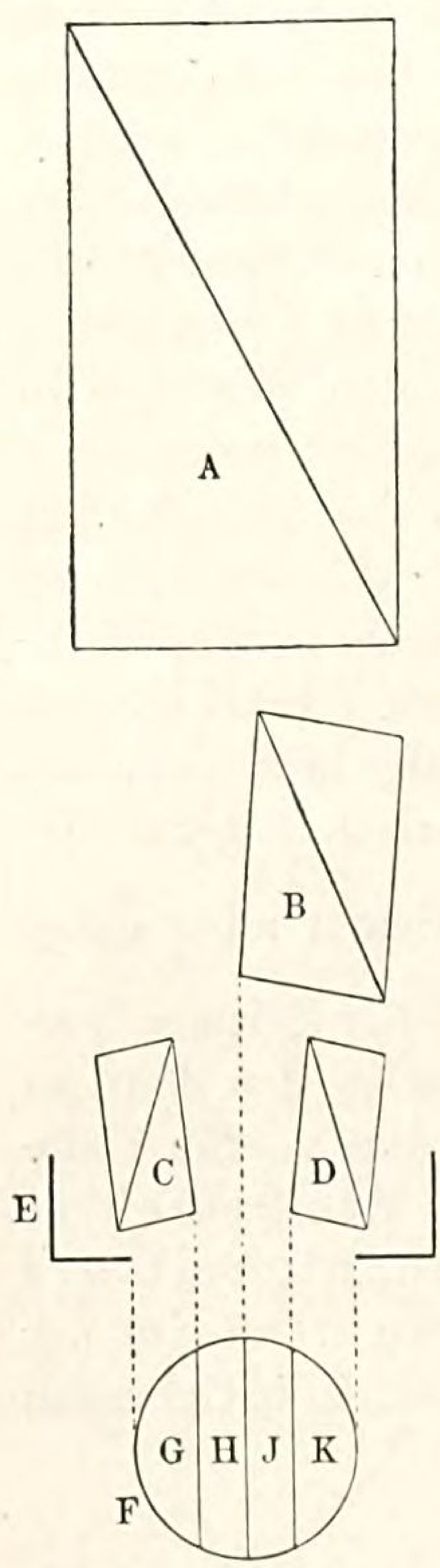
der Felder ab, so kann natürlich auch für ein zweitheiliges Gesichtsfeld das Intervall der Unsicherheit gleich 2β gesetzt werden. Drehen wir nun aber das eine Halbprisma aus seiner Parallelstellung zum anderen um den Winkel β heraus, wodurch der Halbschattenwinkel α für das gedrehte Halbprisma wegen der Kleinheit von β (siehe §. 107) nicht wesentlich geändert wird, so liegen die Verhältnisse anders. In der Nähe der Nullstellung des Analysators, bei der alle drei Felder nahezu gleiche Helligkeiten haben, wird jetzt immer zwischen den Seitenfeldern H und K eine Helligkeitsdifferenz gerade eben bemerkbar werden. Geben wir also dem Analysator eine solche Lage, dass beispielsweise das Mittelfeld J die gleiche Helligkeit, objectiv genommen, wie H hat, dass mithin ein Helligkeitsunterschied eben zwischen J und K bemerkbar wird, so genügt eine Drehung des Analysators um den Winkel β in gewissem Sinne, um bereits einen Helligkeitsunterschied zwischen J und H eben bemerkbar zu machen. Das Intervall der Unsicherheit für die Einstellungen wäre jetzt demnach nur noch β, also halb so gross wie früher. Nimmt man als Schwellenwerth für die Unterschiedsempfindlichkeit $p = 1$ Proc. an, so berechnet sich der Winkel β, den die Hauptschnitte der beiden Seitenprismen mit einander bilden müssen, um die grösstmögliche Genauigkeit zu erhalten, nach §. 107 aus der Formel $\beta = 515\, tg\, \frac{\alpha}{2}$ in Bogensecunden. Der Polarisator muss daher so construirt werden, dass alle nöthigen Bewegungen der Prismen vorgenommen werden können, nachdem derselbe bereits in den Apparat eingesetzt ist. Da, wie auch Lippich thatsächlich durch seine Beobachtungen nachgewiesen hat, durch Dreitheilung des Gesichtsfeldes im Maximum das Doppelte der Genauigkeit des zweitheiligen Feldes erreicht werden kann, so ist der Polarisator mit dreitheiligem Gesichtsfelde bereits allgemein in Gebrauch gekommen.

116. Instrument mit viertheiligem Contrastfelde nach Lummer[1]. — Bei diesem wird nicht die gleiche Helligkeit verschiedener Felder, sondern das gleich starke Hervortreten zweier Felder auf einem gleichmässigen Hintergrunde beurtheilt. Dabei sind die Felder so polarisirt, dass bei einer Analysatordrehung aus der Nullstellung heraus das eine Contrastfeld um ebenso viel heller wird gegenüber seiner Umgebung, als das andere Contrastfeld gegenüber seiner Umgebung an Helligkeit abnimmt. Um diese Verhältnisse herzustellen, muss man vier Polarisationsprismen anwenden, so dass vier Felder entstehen. Vor dem grossen polarisirenden Nicol A ist zunächst, wie sich aus Fig. 44 (a. f. S.) ergiebt, das etwas grössere Halbprisma B angebracht und vor diesem noch die beiden kleineren Halbprismen C und

[1]) Lummer, Zeitschr. f. Instr. 16, 209 (1896).

D in symmetrischer Stellung. Das durch das kreisförmige Polarisatordiaphragma *E* begrenzte Gesichtsfeld *F* erscheint dann durch die scharfen Kanten der Halbprismen in die vier Felder *G*, *H*, *J* und *K* getheilt. Nachdem man den beiden Prismen *A* und *B* eine solche Lage gegeben hat, dass ihre Hauptschnitte den Halbschattenwinkel α mit einander bilden, dreht man den Analysator, bis die beiden Felder *H* und *J* gleiche Helligkeit besitzen. Nunmehr justirt man die beiden Halbprismen *C* und *D* mit ihren Hauptschnitten so, dass die beiden Felder *G* und *K* sich um gleich viel von den beiden gleich hellen Mittelfeldern abheben, d. h. dass die beiden Seitenfelder um gleich viel entweder heller oder auch dunkler als die Mittelfelder sind. Die Genauigkeit der Einstellungen ist am grössten, wenn man den Contrast zu etwa vier Procent wählt. Bei einer Drehung des Analysators aus seiner Nullstellung heraus geht dann jenes Spiel vor sich, welches dem Contrastprincip eigen ist; während die beiden Mittelfelder ungleich hell werden, vermindert sich ausserdem noch der Contrast zwischen den Feldern *G* und *H* um den gleichen Betrag, um welchen sich gleichzeitig der Contrast zwischen den Feldern *J* und *K* vermehrt, oder auch umgekehrt. Da man jedoch mit dem Fernrohr nicht zugleich alle drei Kanten der Halbprismen scharf anvisiren kann, so verzichtet man am besten auf die Unterstützung, welche die gleichzeitige Helligkeitsvergleichung der beiden Mittelfelder gewähren kann, und stellt das Fernrohr auf die beiden scharfen Kanten der beiden Seitenprismen *C* und *D* ein. Die Unschärfe der mittleren Trennungslinie ist dann nicht von Belang, da ja in der Nähe der Nullstellung des Analysators die beiden Mittelfelder die gleiche Helligkeit besitzen. Nähere Resultate über die Genauigkeit dieses immerhin schon ziemlich complicirten Contrastpolarisators fehlen bis jetzt noch.

Fig. 44.



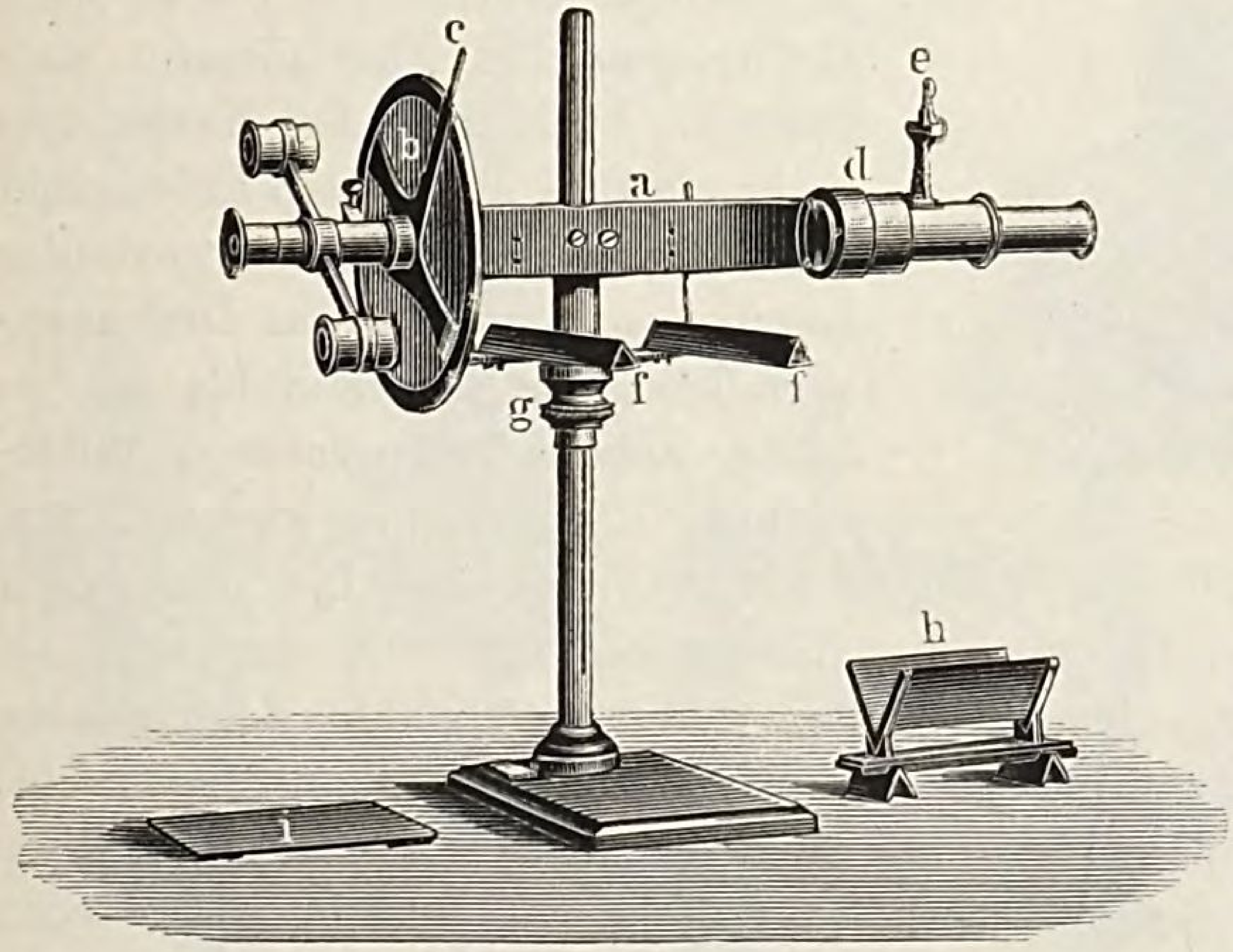
6. Mechanische Constructionen des Lippich'schen Polarisationsapparates.

117. Landolt'scher Apparat[1]). — Um Wiederholungen zu vermeiden, sei zuvor daran erinnert, dass stets der der Lichtquelle

[1]) Landolt, Ueber eine veränderte Form des Polarisationsapparates für

zugekehrte Theil des Apparates die Beleuchtungslinse und den Lippich'schen Polarisator mit zwei- oder dreitheiligem Gesichtsfelde enthält, während sich am anderen Ende des Apparates der Analysator, das Fernrohr und der Theilkreis befinden. Eine für den Gebrauch in chemischen Laboratorien geeignete Form hat Landolt dem Lippich'schen Apparate gegeben, so dass derselbe nicht nur Röhren einzulegen erlaubt, sondern auch das Zwischenschalten beliebig gestalteter Gefässe gestattet. Derselbe ist in Fig. 45 abgebildet und besteht aus einer starken eisernen Schiene *a*, an welcher einerseits der mittelst des Hebels *c* drehbare Analysator nebst Theilkreis *b* und Ableselupen (Ablesung 0,01°) angebracht ist, während das andere Ende den Polarisator *d* trägt, dessen bewegliches Prisma sich behufs Aenderung des Halbschattens durch den Hebel *e* verstellen lässt. Die ganze Vorrichtung kann an einem mit starker Stange versehenen Bunsen'schen Stativ verschoben und festgeklemmt werden. Die Führungshülse ist am unteren Ende schraubenförmig gestaltet und mit einer Schraubenmutter *g* versehen, mittelst deren sich eine horizontale Schiene, an welcher die zwei prismatischen Träger *ff* sitzen, emporheben lässt. Zwei dünne Stahlstangen, welche durch den hinteren Theil der Hauptschiene *a* gehen, vermitteln die genaue Verticalführung. Auf die beiden Träger *ff* kann erstens die zum Einlegen von Flüssigkeitsröhren dienende Rinne *h* gesetzt und horizontal verschoben werden, bis die Röhre in der Axe des Apparates liegt; die zugleich nöthige Verticaleinstellung bewirkt man mit der Schraube *g*; ferner ist die Rinne *h* auf ihrer Bodenplatte um einen kleinen Winkel verschiebbar. Zweitens lässt sich eine ebene, unten mit Führungsleisten versehene Messingplatte *i* auflegen, die als Unterlage für Glaströge dient. Um auch Substanzen in stärker erhitztem bezw. geschmolzenem Zustande der Beobachtung unterwerfen, oder andererseits niedrige Temperaturen anwenden zu können, lässt sich drittens die Vorrichtung

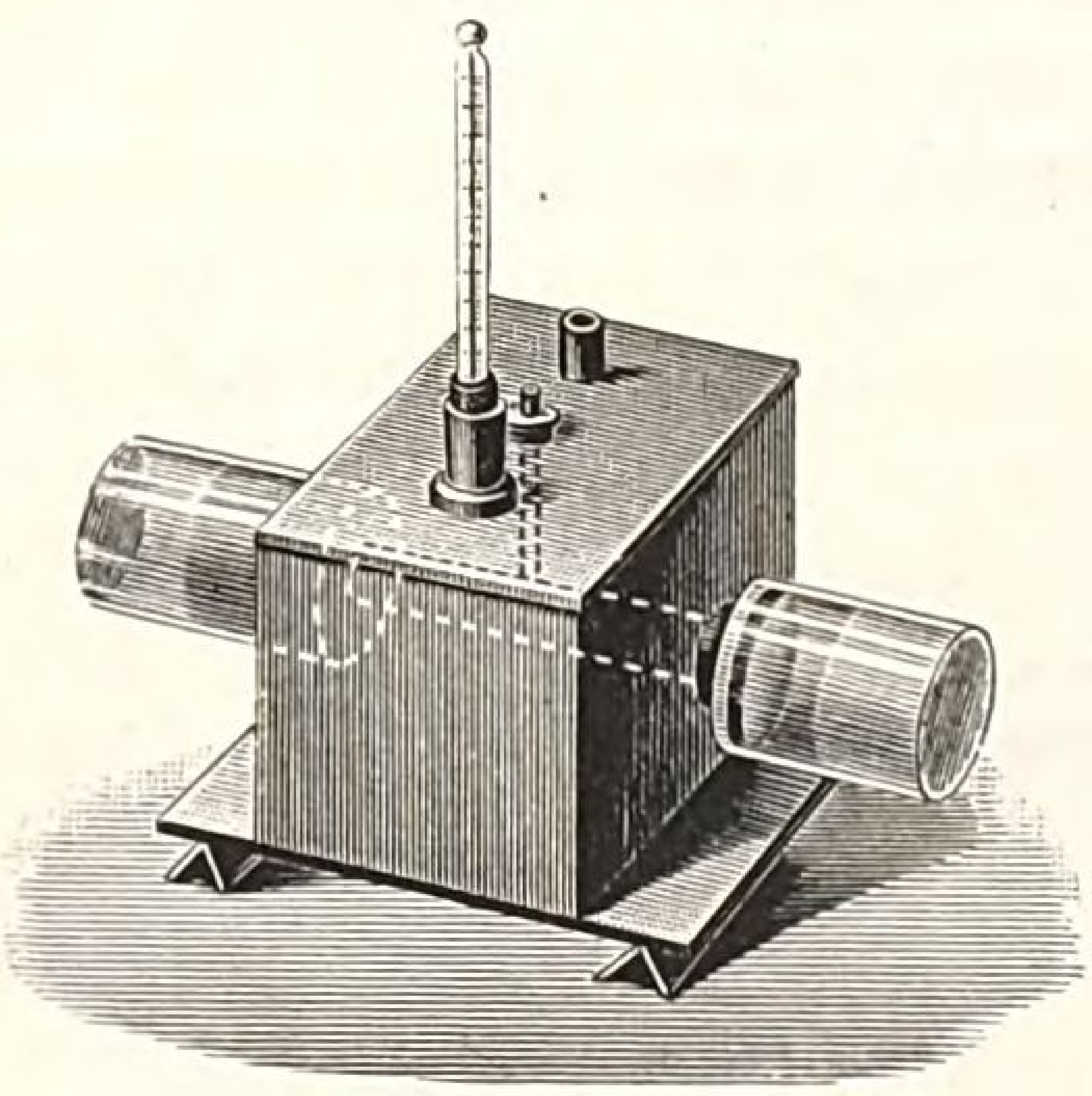
Fig. 45.



chemische Zwecke, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3102 (1895). Bezugsquelle: Schmidt u. Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

Fig. 46 einschalten, nämlich ein prismatischer Kasten aus Messingblech, durch welchen eine inwendig vergoldete Messingröhre geht, deren herausragende Enden sich durch gläserne Deckplatten und Ueberwurfsschrauben verschliessen lassen. Ein an die Röhre senkrecht angelöthetes enges Röhrchen, welches durch den abnehmbaren Deckel des Kastens hindurchgeht, erlaubt die Ausdehnung oder Zusammenziehung der eingefüllten activen Substanz. Ausserdem besitzt der Deckel zwei Oeffnungen für Thermometer und Rührer. Füllt man den Kasten mit einer als Bad geeigneten Flüssigkeit und erhitzt mittelst untergestellter Lampe, so lässt sich das Drehungsvermögen der Substanz bis zu beliebig hohen Temperaturen untersuchen; dabei ist es zweckmässig, den Kasten aussen mit einer Lage Asbestpapier zu umhüllen und durch passend angebrachte Schirme die Hitze möglichst von den anderen Theilen des Apparates fern zu halten. Werden behufs Beobachtung bei niedrigen Temperaturen Kältemischungen in den Kasten gebracht, so müssen, um den Wasserbeschlag auf der Aussenseite der Deckgläser zu verhindern, an die Ueberwurfsschrauben Glascylinder angesteckt werden, welche am Ende mit Platten verschlossen sind und in die man etwas Chlorcalcium gebracht hat.

Fig. 46.

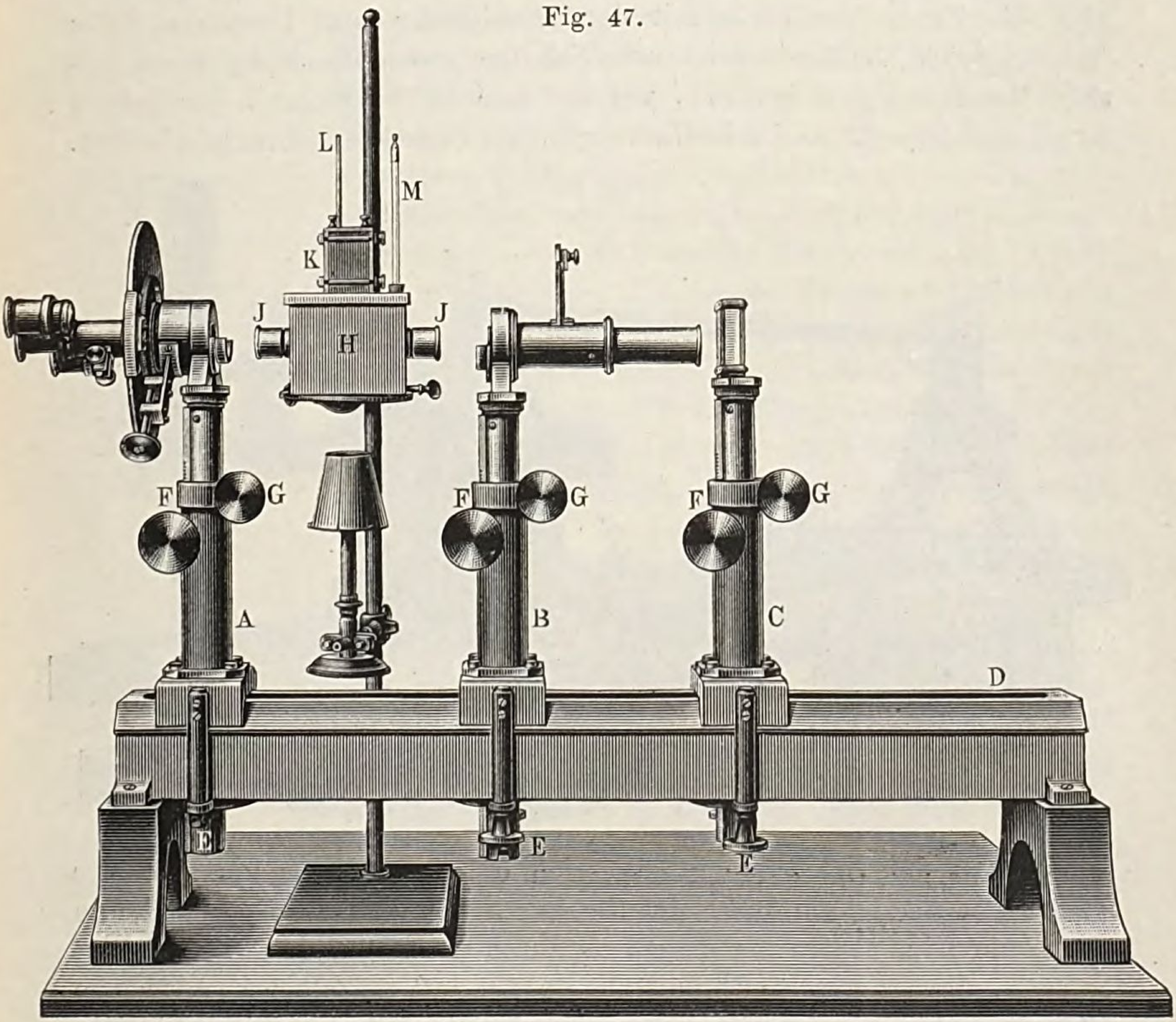


118. Apparat von veränderlicher Länge[1]. — Für manche Untersuchungen kann es von Nutzen sein, die Entfernung zwischen Polarisator und Analysator beliebig ändern zu können. In Fig. 47 ist ein zu diesem Zweck geeigneter Apparat abgebildet, dessen Montirung absichtlich schwer gehalten ist. Bei demselben lassen sich die eisernen Träger *A*, *B* und *C* der optischen Theile des Apparates auf einer starken gusseisernen optischen Bank *D* verschieben und durch die Schrauben *E* in jeder gewünschten Lage festklemmen. Ferner ist mit Hülfe der Zahngetriebe *F* und der Fixirungsschrauben *G* Bewegung in verticaler Richtung möglich. *C* trägt einen Glastrog, in den Lösungen zur Reinigung des Lichtes gefüllt werden können, *B* die Beleuchtungslinse und den Lippich'schen Polarisator, *A* den Analysator, das Fernrohr und den Theilkreis. Zwischen Polarisator und Analysator lassen sich auch hier beliebig gestaltete Gefässe einschalten. In der Figur ist ein Erhitzungsgefäss mit Luftbad zwischengestellt, das in einigen Punkten von dem im vorigen Paragraphen beschriebenen verschieden

[1]) Bezugsquelle: Schmidt u. Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

ist. Der aus Messing gefertigte Kasten *H* dient beim Erhitzen als Luftbad und besitzt zwei seitliche, mit Glasplatten verschlossene Ansatzröhren *J*. Der die zu untersuchende Substanz enthaltende Trog *K* ist in der Figur auf dem Deckel des Kastens *H* stehend gezeichnet; derselbe befindet sich während des Versuches im Kasten *H*, und zwar in centrischer Lage auf einem kleinen, am Boden des Gefässes *H* befindlichen Tischchen. Der Trog *K* ist aus Messing verfertigt und vernickelt; nur an den beiden Seitenwänden, durch die das polarisirte

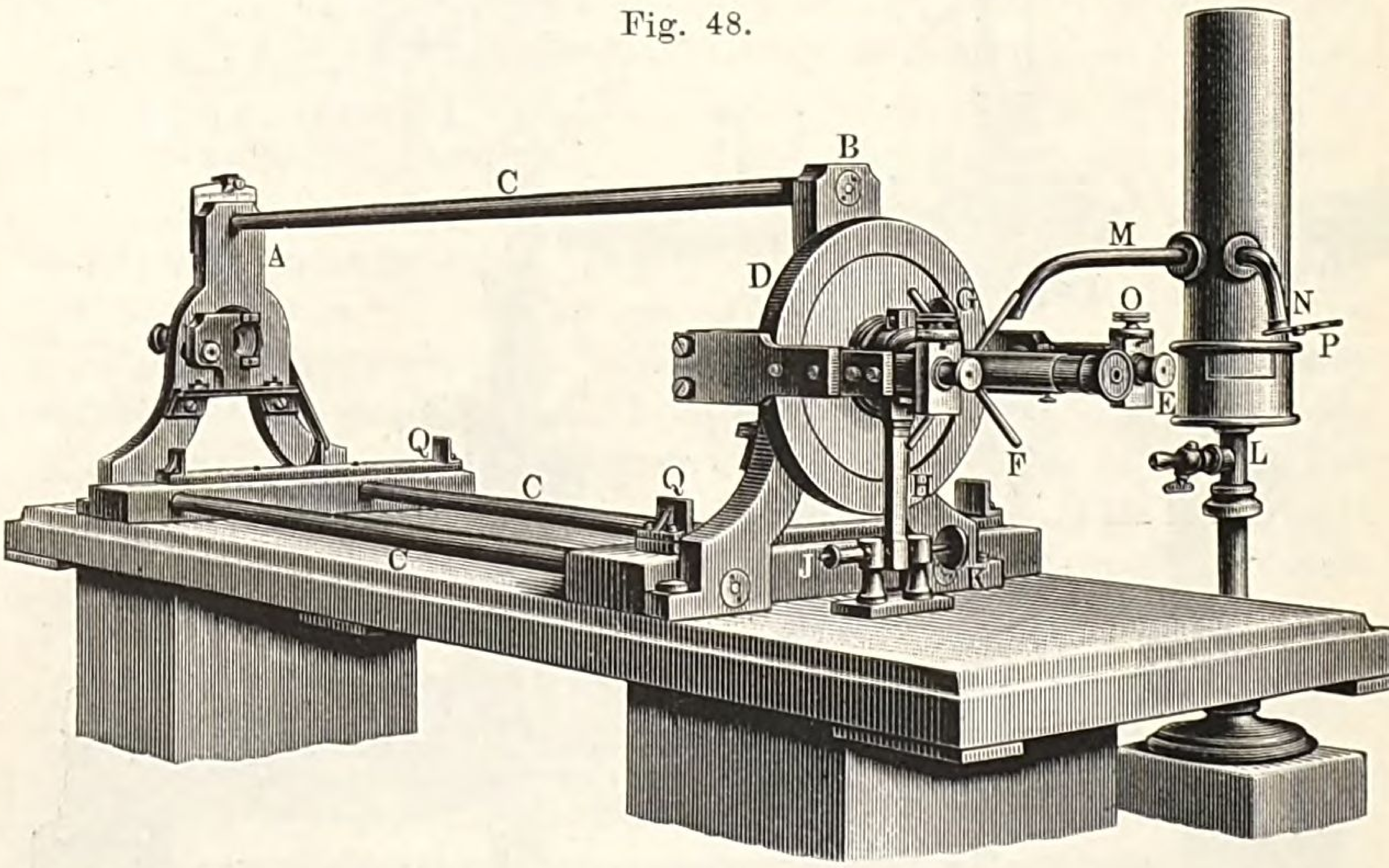
Fig. 47.



Licht dringen muss, befinden sich planparallele Glasscheiben. Der fest aufschraubbare Deckel des Troges und dem entsprechend auch der Deckel des Kastens *H* besitzen zwei Löcher, durch deren eines das mit dem Deckel des Troges *K* fest verbundene Röhrchen *L* geht, in welchem die Substanz bei der Ausdehnung durch die Wärme steigt, während sich durch die grösseren Oeffnungen das Thermometer *M* in den Trog *K* einführen lässt.

119. Apparat für besonders genaue Messungen[1]. — Eine sehr genaue Ablesung auf der Kreistheilung gestattet der Fig. 48 dargestellte grosse Apparat. Zwei starke gusseiserne Träger *A* und *B*, von denen jeder unten in zwei Füsse ausgeht, sind in senkrechter Stellung durch drei horizontale vernickelte Messingstangen *C* verbunden und bilden mit diesen ein festes, absichtlich schwer gehaltenes Stativ. Dasselbe ist mit den vier Füssen auf eine dicke Holzplatte aufgeschraubt. Von den beiden Trägern dient der eine *A* zur Aufnahme der Beleuchtungslinse und des Lippich'schen Polarisators, der andere *B* trägt den drehbaren Theilkreis mit dem Analysator und Fernrohr. Die Theilung des Theilkreises ist zum Schutze gegen Beschädigungen mit dem Metalldeckel *D* bedeckt, welcher nur in der Gegend der beiden Ablesefernröhre *E* zwei mit Glimmerplatten bedeckte Oeffnungen besitzt.

Fig. 48.

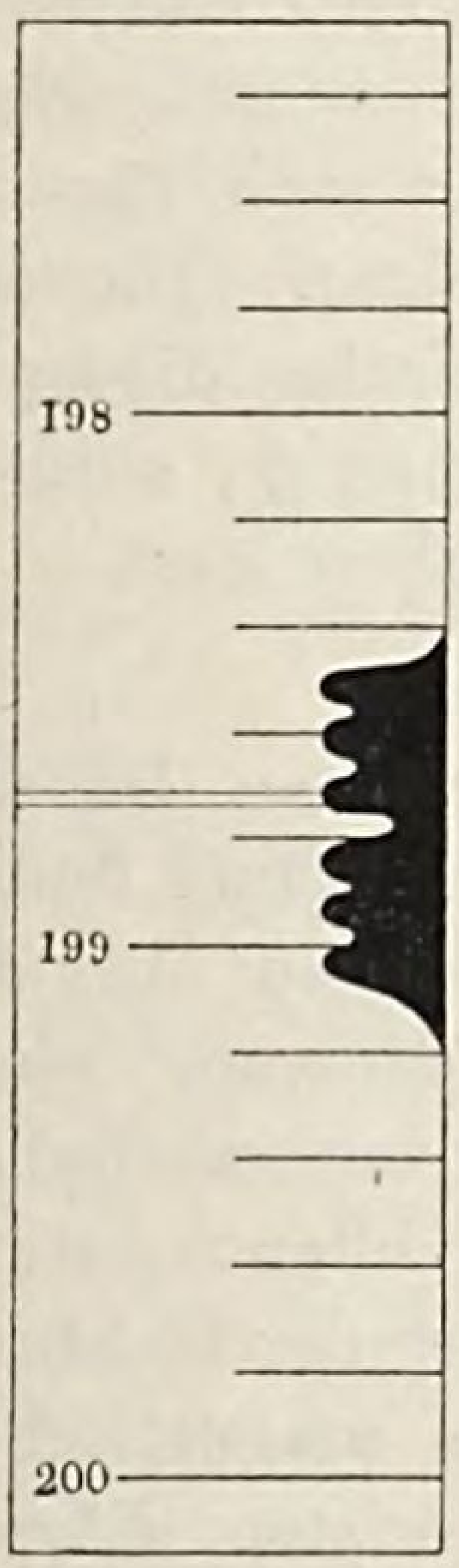


Vermittelst der vier Arme *F* lässt sich die Kreisscheibe um ihre Axe drehen; ferner ist sie durch die Klemmschraube *G* arretirbar, und nun kann die feine Bewegung derselben durch den Hebel *H* bewerkstelligt werden, dessen unteres Ende links an den mit Spiralfeder versehenen Stift *J*, rechts an die Mikrometerschraube *K* anstösst. Diese Einrichtung ermöglicht, den Theilkreis mit dem Analysator um seine Einstellungslage rasch ohne todten Gang etwas hin und her zu bewegen, was für die Beobachtung sehr zweckmässig ist. Die Beleuchtung erfolgt durch die beiden Gaslampen *L* (in der Figur ist nur eine gezeichnet), deren Licht mittelst des gekrümmten, aussen geschwärzten Glasstabes *M* auf den Theilkreis reflectirt wird, während zu gleicher Zeit der drehbare Glasarm *N* die eine der beiden Mikrometertrommeln *O*, sowie das Notizbuch des Beobachters beleuchtet. Das Licht des Armes *N*

[1]) Bezugsquelle: Schmidt u. Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

kann durch Vorschieben des schwarzen Deckels *P* abgeblendet werden. Noch vortheilhafter geschieht die Beleuchtung durch kleine, in passender Weise an Stativen befestigte, elektrische Glühlämpchen. Sieht man behufs Ablesung auf dem Theilkreise durch eines der beiden Fernrohre *E*, so erblickt man z. B. das in Fig. 49 gezeichnete Bild. Als Index dienen die beiden das Gesichtsfeld durchschneidenden parallelen Fäden zwischen den Theilstrichen 198 und 199. Diese Fäden lassen sich durch Drehen der Trommel *O* in verticaler Richtung bewegen. Zur Zählung der Umdrehungen hat das Mikrometer einen in der Bildebene des Oculars angebrachten Rechen; die Drehung von Zahn zu Zahn entspricht einer vollen Umdrehung; eine Stelle des Rechens ist durch einen längeren Einschnitt besonders hervorgehoben, von dieser aus zählt man die ausgeführten Umdrehungen. Es entspricht eine ganze Umdrehung der Trommel dem halben Intervall zweier Theilstriche der Kreistheilung, d. h. 0,1⁰. Da ferner die ganze Trommel in 50 Theile getheilt ist, so entspricht ein Trommeltheil 0,002⁰. Die Fäden sind so zu justiren, dass sie durch den längeren Einschnitt des Rechens gehen, wenn der feste Trommelindex mit dem Nullstrich der Trommeltheilung zusammenfällt. Dies ist die feste Nulllage der Fäden, von der man bei jeder Ablesung auszugehen hat; in der Figur sind daher die Fäden bereits etwas aus der Nulllage herausgedreht worden. Die Ablesung der in der Figur dargestellten Einstellung wäre die folgende: Man liest zunächst 198,7⁰ ab. Durch Drehen der Trommel bringt man alsdann die Fäden in eine solche Lage, dass sie den Theilstrich 198,6 genau in der Mitte zwischen sich enthalten. In unserem Beispiele wird man natürlich zu diesem Zwecke die Trommel über ein ganzes Mal herumdrehen müssen. Läuft nun die Numerirung der Trommeltheilung in dem Sinne, dass man bei dieser Drehung zu immer grösseren Ziffern kommt, und zeigt schliesslich der feste Trommelindex auf den Theilstrich 36,5, so muss man also noch $36{,}5 \times 0{,}002^0$ zu der ersten Ablesung 198,7⁰ hinzuaddiren, d. h. die definitive Ablesung der Einstellung würde 198,773⁰ lauten. Bei diesen Instrumenten ist der Theilkreis meist in 400⁰ getheilt. Man hat demnach die abgelesenen Drehungswinkel noch mit 0,9 zu multipliciren, um sie in wahren Bogengraden zu erhalten [1]). Da man mithin ohne Schätzung noch 0,0009⁰ ablesen

Fig. 49.



[1]) Da für diese Multiplication mit neun sicherlich kein grosser Arbeitsaufwand erforderlich ist, so muss es als unstatthaft bezeichnet werden, in wissenschaftlichen Veröffentlichungen die Drehungswinkel für eine Peripherie = 400⁰ anzugeben, weil hierdurch fortdauernd Irrthümer in der Literatur veranlasst werden.

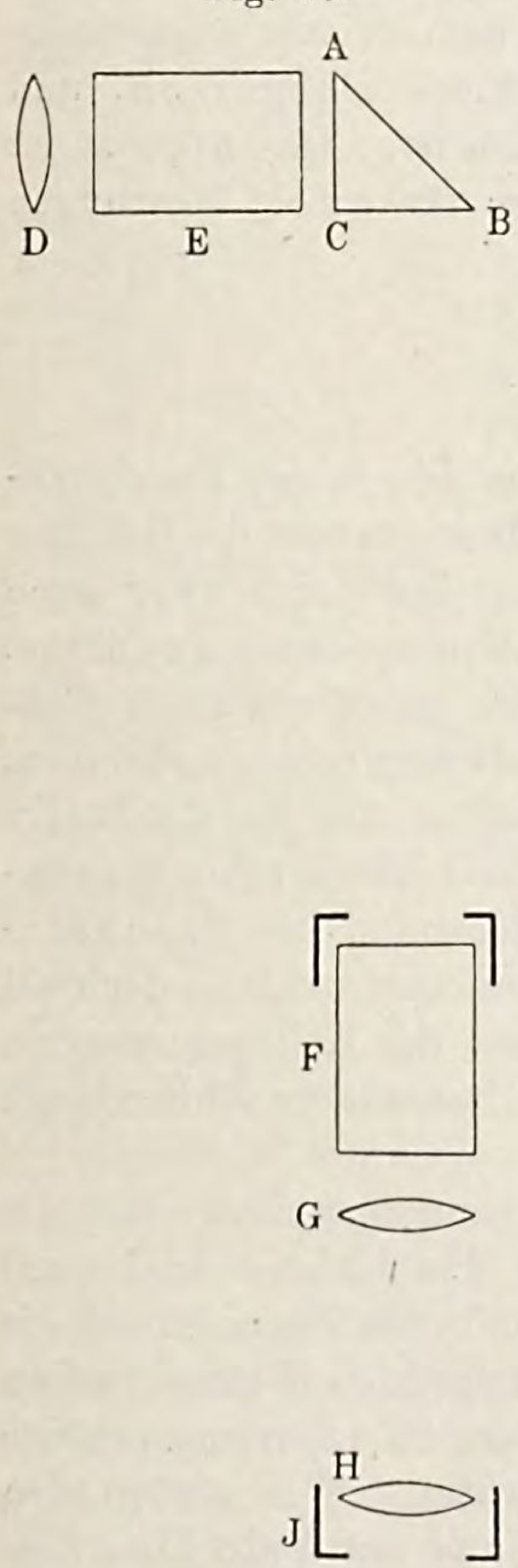
kann, und thatsächlich der mittlere Ablesungsfehler einer Einstellung nur etwa $\pm$ 0,0005° beträgt, so muss man natürlich, um systematische Fehler bei der Ablesung zu vermeiden, zuvor genau controliren, ob der durch den todten Gang und die fortschreitenden und periodischen Fehler der Trommelschraube verursachte Ablesungsfehler wirklich mindestens unterhalb 0,0005° bleibt. Mit derselben Genauigkeit etwa müssen auch zwei ganze Trommelumdrehungen jedem beliebigen Intervall zweier Theilstriche der Kreistheilung entsprechen. Dass eine so genaue Ablesung auf der Kreistheilung nicht etwa illusorisch ist, wird man zugeben, wenn man bedenkt, dass unter günstigen Umständen der mittlere Fehler einer Einstellung noch weniger als $\pm$ 0,002° beträgt.

Der in Fig. 48 abgebildete Apparat ist zugleich auch für die Untersuchung elektromagnetischer Drehungen eingerichtet. Die zur Aufnahme der Kupferdrahtspirale und der Beobachtungsröhre dienende Spule läuft mittelst Rollen auf den beiden Messingschienen Q, so dass sie sich leicht in das Gesichtsfeld bringen bezw. ausschalten lässt.

120. Berücksichtigung des Erdmagnetismus. — Da der obige grosse Apparat zu sehr genauen Messungen Verwendung findet, so dürfte hier die geeignete Stelle sein, einige Bemerkungen über die Grösse des Einflusses des Erdmagnetismus auf die Messung eines Drehungswinkels einzufügen. Die Grösse der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene hängt von der durchstrahlten Substanz ab und ist der Länge der durchstrahlten Schicht und der der Richtung des Lichtstrahles parallelen Intensitätscomponente des magnetischen oder elektrischen Feldes direct proportional. Die meisten Körper besitzen ein positives magnetisches Drehvermögen, d. h. bei ihnen wird die Polarisationsebene in derselben Richtung gedreht, in welcher der galvanische Strom fliesst, durch den man sich das magnetische Feld erzeugt denken kann. Demnach handelt es sich, da die Lichtstrahlen in den Apparaten horizontal laufen, bei dem Einfluss des Erdmagnetismus immer nur um die Horizontalcomponente H der magnetischen Erdintensität, $H = 0{,}19 \left[cm^{-\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}} s^{-1}\right]$. Will man also den Einfluss des Erdmagnetismus ganz vermeiden, so muss man die Axe des Apparates senkrecht zum magnetischen Meridian stellen. Liegt die Axe im magnetischen Meridian, so erreicht die durch den Erdmagnetismus bewirkte Drehung φ der Polarisationsebene ihr Maximum; bildet die Axe des Apparates mit dem magnetischen Meridian den spitzen Winkel ω, so ist die Drehung gleich $\varphi \cos \omega$. Laufen ferner die Lichtstrahlen im magnetischen Meridian von Norden nach Süden, so erfolgt die Drehung der Polarisationsebene im negativen Sinne. Um von der Grösse der maximalen Werthe der Drehung φ eine Vorstellung zu bekommen, werden folgende Angaben für Natriumlicht genügen. Für eine 1 mm dicke, senkrecht zur Axe geschliffene Quarzplatte ist

$\varphi = 0{,}021''$; bei Quarzuntersuchungen ist also der Einfluss des Erdmagnetismus ohne jeden Belang. Anders ist es schon beim Einschalten von Flüssigkeitsröhren. Enthält die Röhre reines Wasser, so dreht erstens dieses die Polarisationsebene und zweitens auch die Verschlussplatten. Wenn nun auch die durch letztere bewirkte Drehung immer sehr gering bleibt, da für eine 1 mm dicke Spiegelglasplatte $\varphi = 0{,}049''$ ist, beträgt doch bereits für eine 20 cm lange Wasserschicht die Drehung $\varphi = 3{,}0''$, also ein Werth, der bei genauen Messungen schon berücksichtigt werden muss, wenigstens sicherlich bei der Fehlerrechnung. Am besten stellt man die Axe des Apparates senkrecht zum magnetischen Meridian, da dann der Einfluss des Erdmagnetismus gänzlich eliminirt ist. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die in Gasen und Dämpfen bewirkte magnetische Drehung vollkommen vernachlässigt werden kann.

Fig. 50.



7. Lummer'scher Halbschattenapparat[1]).

121. Beschreibung und Theorie des Apparates. — Da derselbe bisher noch nicht ausführlicher beschrieben wurde, so ist er in Fig. 50 nur schematisch dargestellt worden und soll auch nur kurz besprochen werden. Man versilbert die Hypotenusenfläche AB eines möglichst spannungsfreien rechtwinkligen Glasprismas ABC und nimmt einen Theil des undurchsichtigen Silberbelages fort. Hierbei sorgt man dafür, dass die beiden Felder mit absolut scharfen Rändern an einander stossen und eine zur brechenden Prismenkante senkrechte Richtung haben. Vor die eine Kathetenfläche AC dieses Prismas setzt man die Beleuchtungslinse D und das polarisirende Nicol E so, dass die Lichtstrahlen an der Hypotenusenfläche AB total reflectirt werden. Vor die andere Kathetenfläche BC kommt der Analysator F und das Fernrohr GHJ, mit dem man die beiden Felder der Hypotenusenfläche AB anvisirt. Denkt man sich den Polarisator E zuerst so gestellt, dass sein Hauptschnitt senkrecht zur Reflexionsebene steht, seine Polarisationsebene also mit der Reflexionsebene das Azimuth Null bildet, so wird auch das an

[1]) Lummer, Zeitschr. f. Instr. 15, 293 (1895).

der Silber- und Glasfläche reflectirte, aus der Kathetenfläche BC austretende Licht geradlinig und in der Reflexionsebene polarisirt sein. Die beiden Felder erscheinen daher bei jeder Stellung des Analysators F gleich hell oder dunkel. Dreht man nun aber die Polarisationsebene des Polarisators E um das Azimuth $\frac{\alpha}{2}$ aus ihrer zur Reflexionsebene parallelen Stellung heraus, so liegen die Polarisationsebenen des am Silberfelde und am Glasfelde reflectirten Lichtes symmetrisch zur Reflexionsebene, und die beiden Felder verhalten sich wie Halbschattenfelder, deren Halbschatten gleich α ist. Natürlich lässt sich auch auf die einfachste Weise eine Dreitheilung oder beliebige Mehrtheilung des Gesichtsfeldes herstellen. Schwierig ist es nur, ein vollkommen spannungsfreies Glasprisma zu erhalten und zu verhindern, dass während der Versuche Spannungsdifferenzen auftreten. Es zeigen sich daher auch bei sehr kleinem Halbschatten stets hellere und dunklere Partien im Gesichtsfelde. Ferner ist das aus dem Prisma austretende Licht nicht vollkommen linear polarisirt, sondern elliptisch, und zwar um so stärker, je grösser der Halbschatten ist. Der Apparat ist daher aus den in §. 113 angeführten Gründen für exacte Messungen besser nicht zu verwenden.

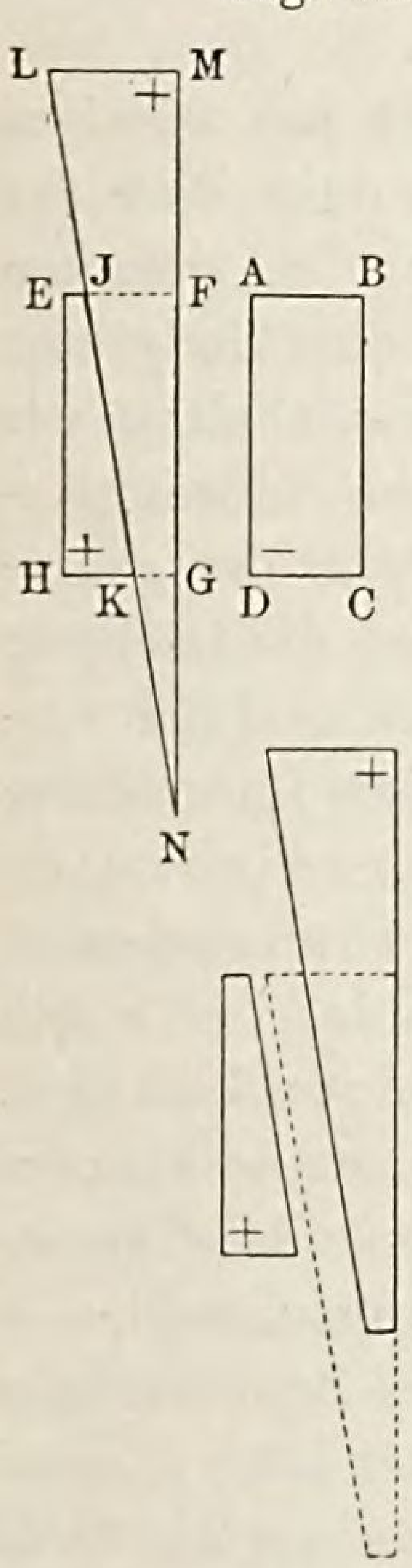
b) Saccharimeter.

122. Einfache Keilcompensation. — Die in der Praxis viel gebrauchten Saccharimeter dienen speciell zur Bestimmung des Gehaltes von Zuckerlösungen. Eine solche Bestimmung lässt sich zwar auch mit jedem der vorher beschriebenen Polarisationsapparate ausführen, doch verlangen letztere stets homogenes Licht; gewöhnliches weisses Licht zur Beleuchtung der Apparate in der Praxis verwenden zu können, war der treibende Factor, der zur Construction der Saccharimeter führte. Diese Aufgabe löste im Jahre 1848 Soleil durch seine Quarzkeilcompensation, die das Charakteristicum aller Saccharimeter ist. Dieselbe soll daher zunächst besprochen werden, doch sei zum Voraus bemerkt, dass eine genaue Theorie der Keilcompensation hier zu weit führen würde und deshalb einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben muss.

Wie bereits erwähnt, drehen senkrecht zur optischen Axe geschliffene Quarzplatten die Polarisationsebene des Lichtes und zwar ziemlich stark, denn 1 mm Quarz dreht bei 20° für Natriumlicht die Polarisationsebene um $\pm$ 21,72°. Um die folgenden Betrachtungen zu vereinfachen, denken wir uns irgend einen der Polarisationsapparate vorläufig noch mit homogenem Licht beleuchtet. Wir stellen den Analysator auf den Nullpunkt oder, wie wir uns mit Frič kurz ausdrücken wollen, auf die optische Gleichgewichtslage ein. Bringen wir nun zwischen Polarisator und Analysator irgend einen positiv oder

negativ drehenden Körper, so wird die optische Gleichgewichtslage gestört, und wir können dieselbe, ohne den Analysator zu drehen, auch in der Weise wieder herstellen, dass wir zwischen Polarisator und Analysator noch eine negative oder positive Quarzplatte von entsprechender Dicke einschalten, so dass die algebraische Summe der Drehungen des Körpers und der Quarzplatte gleich Null ist. Man sagt dann, es ist die Drehung des Körpers durch die entgegengesetzte der Quarzplatte compensirt. Die Soleil'sche Keilcompensation ist nun nichts weiter als eine solche Quarzplatte, deren Dicke sich aber innerhalb gewisser Grenzen ändern lässt, so dass man damit jede beliebige, innerhalb gewisser Grenzen gelegene Drehung compensiren kann. Von zwei gleich dicken, planparallelen und senkrecht zur optischen Axe geschliffenen Quarzplatten, der negativen $ABCD$ und der positiven $EFGH$, Fig. 51, denke man sich z. B. letztere durch einen zur Zeichenebene senkrechten Schnitt in die beiden Keile $EJKH$ und $JFGK$ gespalten, und den letzteren zum Keil LMN vergrössert. Der grosse und der kleine Keil besitzen dann gleiche Keilwinkel. Die ganze Keilcompensation befinde sich zwischen Polarisator und Analysator, so dass die Lichtstrahlen durch die Flächen BC und EH ein- und austreten, und zwar seien die negative Platte und der kleine Keil fest, der grosse Keil aber längs JK verschiebbar. Bei einer Verschiebung des grossen Keiles bleiben nun die Flächen EH und MN stets einander parallel, die beiden Keile bilden also zusammen eine positive Quarzplatte von variabler Dicke. Bei der in der Figur gezeichneten Lage des grossen Keiles giebt die ganze Keilcompensation die Drehung Null, da $EF = AB$ ist. Verschiebt man jetzt den grossen Keil, so dass sich L dem Punkte J nähert, so wird die Dicke der positiven Platte grösser als die der negativen, die Keilcompensation ruft eine positive Drehung hervor, womit man dann die negative eines activen Körpers compensiren kann. Verschiebt man dagegen den grossen Keil nach der anderen Richtung, so dass sich N dem Punkte K nähert, so überwiegt die Dicke der negativen Platte, und man kann vermittelst der Keilcompensation nicht zu grosse positive Drehungen eines activen Körpers compensiren. Die grösstmögliche Dickenänderung ist um so grösser, je länger der grosse Keil und je grösser der Keilwinkel ist. Praktisch verschiebt man den grossen Keil nicht längs JK, sondern entfernt die beiden Keile von einander, wie es in Fig. 51 unten dargestellt ist, und bewegt den

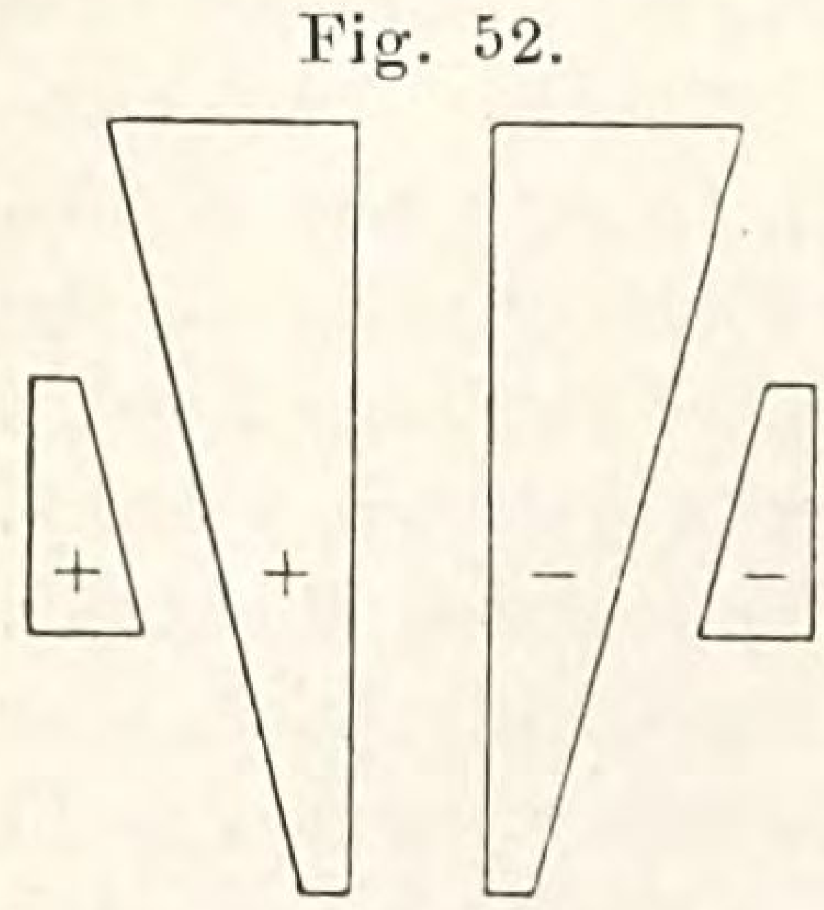
Fig. 51.



grossen Keil so, dass die Fläche MN stets in derselben zur Fläche EH parallelen Ebene bleibt. Da aber durch die zwischen den Keilen befindliche Luftschicht eine seitliche Verschiebung des ganzen durch den Apparat gehenden Strahlencomplexes verursacht wird, so entfernt man die beiden Keile gerade nur so viel von einander, als es behufs Bewegung des grossen Keiles unumgänglich nothwendig ist. Die Verschiebung der Strahlen durch die Luftschicht ist auch der Grund dafür, dass die Keilcompensation nicht dann genau die Drehung Null giebt, wenn die Dicke der beiden Keile zusammengenommen gerade gleich der Dicke der negativen Platte ist. Versieht man die Fassung des grossen Keiles mit einer Theilung, so ist die gegen einen fest angebrachten Nonius abgelesene Verschiebung des grossen Keiles direct proportional der Dickenänderung der positiven Platte.

Nunmehr denken wir uns den Polarisationsapparat mit weissem Licht beleuchtet, wofür natürlich Voraussetzung ist, dass dies der Polarisator des Apparates zulässt, was z. B. bei den so genauen Lippich'schen Halbschattenapparaten der Fall ist, und den Analysator wieder auf die optische Gleichgewichtslage eingestellt. Schalten wir jetzt wieder zwischen Polarisator und Analysator unsere Keilcompensation ein, so herrscht wieder optisches Gleichgewicht, wenn der grosse Keil so verschoben wird, dass die ganze Keilcompensation die Drehung Null giebt. Dies tritt nämlich gleichzeitig für alle Strahlen der verschiedenen Wellenlängen ein, weil die Rotationsdispersion für positive und negative Quarzplatten die gleiche ist. Zugleich ergiebt sich aber nun auch, dass man wegen der stets vorhandenen Rotationsdispersion mittelst der Keilcompensation nur die Drehungen solcher activen Körper wird compensiren können, die die gleiche Rotationsdispersion wie der Quarz besitzen. Man wird also erstens die durch Quarzplatten hervorgerufenen Drehungen compensiren können, dann aber auch die von Zuckerlösungen, weil, wie schon §. 45 erörtert wurde, die Rotationsdispersion des Zuckers sehr angenähert gleich der des Quarzes ist. Diesem Umstande ist es zu verdanken, dass die Construction von Saccharimetern ermöglicht ist, die mit beliebigem weissen Licht beleuchtet werden können.

Fig. 52.



123. Doppelte Keilcompensation nach Schmidt-Haensch. — Bei der von Schmidt-Haensch in die Saccharimetrie eingeführten doppelten Keilcompensation ist auch die negative Quarzplatte, Fig. 51, durch zwei negative Quarzkeile von gleichen Keilwinkeln ersetzt, so dass sowohl die positive als auch die negative Platte eine variable Dicke besitzen. Diese doppelte Keilcompensation ist in Fig. 52 dargestellt. Die kleinen Keile sind fest, die grossen wieder

verschiebbar. Die dickeren Enden der grossen Keile liegen nach derselben Seite, um die Verschiebung der Strahlen durch die zwischen den grossen und kleinen Keilen befindlichen Luftschichten möglichst zu beseitigen. Gewöhnlich macht man den Keilwinkel der negativen Keile möglichst gleich demjenigen der positiven Keile. Mit dieser doppelten Keilcompensation kann man, wie leicht ersichtlich, positive und negative Drehungen compensiren. Ihr Vorzug gegenüber der einfachen Keilcompensation besteht vor Allem darin, dass sie nicht nur für eine einzige bestimmte Lage der grossen Keile, wie in der Fig. 52 etwa, die Drehung Null giebt, sondern dass man zu jeder Lage des einen Keiles immer eine bestimmte Lage des anderen Keiles finden kann, bei der wieder die Drehung Null resultirt. Dies folgt ohne Weiteres daraus, dass man die Dicken der positiven und negativen Platte durch Verschieben der grossen Keile nach derselben Richtung um gleich viel vergrössern oder verkleinern kann. Man kann also eine kleinere Drehung mehrere Male bei Verwendung verschiedener Stellen der grossen Keile compensiren, so dass sich aus dem Mittelwerthe der Bestimmungen die etwaigen Fehler der Keilcompensation grossentheils herausheben werden. Alles andere, was noch über die doppelte Keilcompensation zu sagen ist, kann erst in den folgenden Paragraphen seine Erledigung finden.

124. Herstellung der Zuckerscala für die Kreis-Polarisationsapparate. — Die folgenden Paragraphen handeln über die von Ventzke in die deutsche Saccharimetrie eingeführte Zuckerscala, die naturgemäss der wichtigste Theil der Saccharimeter ist. Wir betreten damit ein Gebiet, auf dem leider noch sehr viel Unklarheit herrscht und zum Theil auch herrschen muss, da die dieses Gebiet betreffenden experimentellen Arbeiten den Gegenstand nicht mit genügender Genauigkeit und erschöpfend behandeln. Aus diesem Grunde werden auch im Folgenden viele Punkte nur kurz, andere gar nicht besprochen werden können. So wird vor Allem, was gleich im Voraus erwähnt werden möge, hier noch nicht der Weg erörtert werden, welcher allein zur Herstellung einer wissenschaftlich einwurfsfreien Zuckerscala führt. Volle Klarheit und Genauigkeit auf diesem Gebiete ist erst von den umfassenden Arbeiten zu erwarten, die jetzt bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Angriff genommen worden sind.

Für die Praxis ist es von Wichtigkeit, für die Saccharimeter eine Scala zu besitzen, die direct den Procentgehalt an reinem Zucker der untersuchten Substanz giebt. Es werde vorausgesetzt, dass bei allen im Folgenden vorzunehmenden Manipulationen eine constante Temperatur (z. B. 20°) herrsche. Man löse a g reinen Zucker in so viel Wasser auf, dass das Volumen der Lösung genau 100 ccm beträgt, und polarisire die Lösung im 20 cm-Rohr im Lippich'schen Polarisationsapparat mit Natriumlicht; der beobachtete Drehungswinkel sei β. Wir wollen a das Normalgewicht und die hergestellte Zuckerlösung die

Normalzuckerlösung nennen. Nunmehr sei eine feste oder flüssige Substanz gegeben, die neben Zucker nur solche Körper enthalte, die optisch inactiv und in Wasser lösbar sind. In 100 g der Substanz seien p g reiner Zucker enthalten, dann ist p der Procentgehalt der Substanz an Zucker, auf dessen Bestimmung es eben in der Saccharimetrie ankommt. Man löse wieder a g der Substanz in Wasser auf, verdünne auf 100 ccm und polarisire diese Lösung gleichfalls im 20 cm-Rohr wie zuvor; der beobachtete Drehungswinkel sei γ. Nun ist für wässerige Zuckerlösungen die Ablenkung proportional der Concentration, d. h. der Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm Lösung; da dies nicht streng richtig ist, so wird an einer späteren Stelle auf die Abweichungen und die nothwendigen Correctionen eingegangen werden. Da die Concentration der Normalzuckerlösung gleich a, die der anderen Lösung gleich 0,01 ap ist, so verhält sich also $\beta : \gamma = a : 0{,}01\,ap$, woraus folgt $p = 100\,\gamma : \beta$ oder auch $\beta : \gamma = 100 : p$, d. h. die beiden Drehungswinkel verhalten sich direct wie die Procentgehalte der ursprünglichen Substanzen, da ja der Procentgehalt des reinen Zuckers gleich 100 ist. Setzen wir also β gleich 100, so wird γ gleich p, und wir lesen beim Polarisiren direct den gewünschten Procentgehalt ab. Um den Procentgehalt einer Substanz an reinem Zucker zu erhalten, braucht man dann nur im 20 cm-Rohr eine Lösung der Substanz zu polarisiren, die in 100 ccm das Normalgewicht an Substanz enthält. Wie man sieht, kann das Normalgewicht ganz willkürlich gewählt werden; von demselben hängt nur die Grösse der Zuckerscala ab, da dieselbe direct proportional dem Normalgewicht ist. Wir wollen nun diese Zuckerscala des Polarisationsapparates auf die Saccharimeter übertragen.

125. Herstellung der Zuckerscala für die Saccharimeter. — Man stelle den Analysator des Polarisationsapparates bei Beleuchtung mit weissem Licht genau auf die optische Gleichgewichtslage ein und füge zwischen Analysator und Analysatordiaphragma die einfache Soleil'sche Quarzkeilcompensation ein, die so beschaffen sein möge, dass man mit derselben die positiven Drehungen von Zuckerlösungen compensiren kann. Vorausgesetzt werde wieder überall eine constante Temperatur (z. B. 20°) und für den Augenblick vollkommene Uebereinstimmung der Rotationsdispersionen von Zucker und Quarz. Man verschiebe den grossen Keil der Compensation so, dass wieder genau optisches Gleichgewicht herrscht, und versehe die Fassung des grossen Keiles an passender Stelle mit einem Teilstrich, der mit 0 bezeichnet wird. In seiner Verlängerung wird auf dem festen Gehäuse der Compensation der feste Indexstrich angebracht. Damit ist der Nullpunkt des Apparates festgelegt. Nunmehr wird die Normalzuckerlösung im 20 cm-Rohr eingeschaltet und der grosse Keil so lange verschoben, bis wieder genau optisches Gleichgewicht herrscht. In der Verlängerung des festen Indexstriches wird dann auf der Fassung des grossen Keiles

ein zweiter Theilstrich angebracht und mit 100 bezeichnet. Jetzt ist auch der so überaus wichtige Hundertpunkt des Saccharimeters, auf dessen Richtigkeit alles ankommt, festgelegt. Theilt man noch das Intervall zwischen 0 und 100 in eine genügende Anzahl genau gleicher Theile, so ist das Saccharimeter zum Gebrauch fertig. Da nämlich die Verschiebung des grossen Keiles dem Drehungswinkel der eingeschalteten Zuckerlösungen proportional ist, so ergiebt sich ohne Weiteres, dass man auf der Scala wieder direct den Procentgehalt an reinem Zucker abliest. Löst man also das Normalgewicht einer Substanz in Wasser auf, verdünnt auf 100 ccm und polarisirt die Lösung im 20 cm-Rohr, so giebt die abgelesene Zahl den Procentgehalt der Substanz an reinem Zucker.

Man denke sich jetzt eine vollkommen planparallele und senkrecht zur optischen Axe geschliffene, positive Quarzplatte von einer solchen Dicke, dass dieselbe in einem genau geaichten Saccharimeter den Hundertpunkt ergiebt. Man wird dann mit Hülfe dieser Quarzplatte bedeutend leichter den Hundertpunkt der Instrumente festlegen können als vermittelst einer Normalzuckerlösung, deren genaue Herstellung immer einen grossen Aufwand an Zeit erfordert. Eine Quarzplatte von der obigen Eigenschaft heisst eine Normalquarzplatte, und mittelst solcher werden denn auch thatsächlich in der Technik alle Saccharimeter geaicht. — Die Normalquarzplatten sind natürlich durch ihre Drehungen und nicht durch ihre Dicken zu definiren, da sich die letztere nicht im entferntesten so genau als die Drehung ermitteln lässt. — Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass man natürlich auch mit Quarzplatten, die nicht genau 100 polarisiren, Saccharimeter aichen kann, sobald man bestimmt hat, welchen Werthen der Zuckerscala die Quarzplatten entsprechen.

126. **Ventzke'sche Zuckerscala.** — Ueber das Normalgewicht ist in den vorhergehenden Paragraphen noch keine nähere Bestimmung getroffen worden, da dasselbe beliebig gewählt werden kann und im Laufe der Zeit vielen Schwankungen unterworfen gewesen ist. In der Jetztzeit befinden sich nur noch zwei Zuckerscalen im allgemeinen Gebrauch, die deutsche Ventzke'sche und die französische, von denen hier nur die erstere besprochen werden soll. Die französische Scala [1]) muss nämlich als gänzlich ungeeignet bezeichnet werden, weil ihr Hundertpunkt durch die Drehung einer 1 mm dicken Quarzplatte definirt wird. Dieses Hineinziehen der **Dicke** einer Quarzplatte

[1]) Die Definition der französischen Zuckerscala lautet: den Normalgehalt besitzt die Zuckerlösung, deren Drehung im 20 cm-Rohr gleich derjenigen einer 1 mm dicken Quarzplatte ist. Das hiernach ermittelte Normalgewicht war im Laufe der Jahre sehr bedeutenden Aenderungen unterworfen, indem es sich zwischen den Grenzen 16,02 und 16,471 bewegte. Diese beiden Gewichtsmengen sind um 2,8 Proc. verschieden!

in die Definition der Zuckerscala ist aber nicht allein ganz unnöthig, sondern auch sehr unpraktisch, da man natürlich, so oft die Grösse der absoluten Drehung von 1 mm Quarz verschieden bestimmt wird, zugleich immer das Normalgewicht anders wählen muss; so erklärt sich denn auch, dass das französische Normalgewicht wenigstens jedes Jahrzehnt einmal abgeändert worden ist.

Ventzke[1]) schlug ursprünglich zur Herstellung der Normalzuckerlösung ein Verfahren ein, welches darauf berechnet war, die Anwendung einer Wage zu umgehen. Er definirte als Normalzuckerlösung eine Lösung von reinem Zucker in Wasser, welche bei der Temperatur 17,5⁰ das specifische Gewicht 1,1000 besitzen soll, bezogen auf die Dichte des Wassers bei 17,5⁰. Wenn man dann den Polarisationszucker irgend einer Substanz bestimmen wollte, so sollte man gleichfalls von der Substanz unter Anwendung eines Aräometers eine Lösung von der genannten Dichte bereiten. Dieses Verfahren konnte aber natürlich keine richtigen Resultate geben, weil die in den zu untersuchenden Rohzuckern enthaltenen Salze ebenfalls auf das specifische Gewicht der Lösung bestimmend einwirken und zumeist ein anderes specifisches Gewicht besitzen als der Zucker selbst; es wurde daher bald verlassen. Da nun aber bereits der Hundertpunkt zahlreicher Saccharimeter mit der Normalzuckerlösung vom specifischen Gewicht 1,1 bestimmt war, und man die so in Gebrauch gekommene Zuckerscala nicht umändern wollte, so ermittelte man einfach, welche Concentration die Ventzke'sche Normallösung bei 17,5⁰ besitzt. Versuche hierüber ergaben, dass 100 ccm derselben 26,048 g Zucker, in Luft mit Messinggewichten abgewogen, hinterlassen. Das Normalgewicht wäre also demnach gleich 26,048 g. Wird daher von reinem Zucker diese Menge abgewogen, zu 100 ccm gelöst und im 20 cm-Rohr polarisirt, so erhält man wieder den Hundertpunkt der ursprünglichen Ventzke'schen Scala. Da dieses Verfahren schon lange vor dem Jahre 1855 in Anwendung war, wo die Mohr'schen Cubikcentimeter noch nicht existirten, so wird sich wohl die Zahl 26,048 g zuerst auf wahre Cubikcentimeter bezogen haben. Nach Einführung der Mohr'schen Messkolben gingen aber die Mechaniker, namentlich die Firma Schmidt-Haensch in Berlin, dazu über, zur Bestimmung des Hundertpunktes der Instrumente eine Lösung von 26,048 g Zucker zu 100 Mohr'schen Cubikcentimetern anzuwenden. Seit mehreren Jahrzehnten ist daher die Definition der Normalzuckerlösung die folgende: Den Normalgehalt besitzt die Zuckerlösung, welche bei 17,5⁰ in 100 **Mohr'schen** Cubikcentimetern 26,048 g Rohrzucker enthält, in Luft mit Messinggewichten abgewogen.

Da die Mohr'schen Cubikcentimeter fortdauernd zu Irrthümern Anlass gegeben haben, so hat man sich endlich wieder für die Einführung

[1]) Ventzke, Erdm. J. f. prakt. Chem. 25, 84 (1842); 28, 111 (1843).

der wahren Cubikcentimeter entschieden. Die letzte Definition der Normalzuckerlösung soll deshalb zunächst auf wahre Cubikcentimeter umgerechnet werden. Die Definition der Mohr'schen Cubikcentimeter ist die folgende [1]): wägt man bei 17,5⁰ in Luft mit Messinggewichten 100 g Wasser ab, so nennt man das vom Wasser eingenommene Volumen 100 Mohr'sche Cubikcentimeter. Bringt man die Correction bezüglich der bei der Wägung verdrängten Luft an und zieht das specifische Gewicht des Wassers bei 17,5⁰ in Rechnung, so ergiebt sich: 100 Mohr'sche Cubikcentimeter = 100,234 wahre Cubikcentimeter [2]). Demnach ist die Definition der Normalzuckerlösung für wahre Cubikcentimeter die folgende: Den Normalgehalt besitzt die Zuckerlösung, welche bei 17,5⁰ in 100 **wahren** Cubikcentimetern 25,9872 g Rohrzucker enthält, in Luft mit Messinggewichten abgewogen. — Wie sich wieder aus der Nichtübereinstimmung der Dichten für reinen Zucker und die Substanzen, deren Zuckergehalt zu bestimmen ist, ergiebt, müsste man alle Wägungen eigentlich auf den luftleeren Raum reduciren, wenn man ganz genaue Resultate erzielen will. Da die Dichte des reinen Zuckers gleich 1,60 ist, so entsprechen den in Luft mit Messinggewichten abgewogenen 25,987 g Rohrzucker 26,0030 g Rohrzucker (wirkliche Masse). Die Normalzuckerlösung enthält demnach bei 17,5⁰ in 100 wahren Cubikcentimetern 26,003 g Rohrzucker (wirkliche Masse). Im Folgenden sollen aber die Wägungen in Luft beibehalten werden, da der durch das Unterlassen der Reductionen entstehende schliessliche Fehler nur selten 0,05 Proc. erreicht, also für die Technik nicht in Betracht kommt. — Endlich ist noch beizufügen, dass die Schwankungen im Normalgewicht, die durch die Aenderungen in der Luftdichte hervorgerufen werden können, für 26 g Zucker etwa ± 0,0007 g betragen und demnach für die Technik ohne alle Bedeutung sind.

Unter Beibehaltung der seit langer Zeit eingebürgerten alten Definition des Hundertpunktes erfolgt also die Herstellung der Ventzke'schen Zuckerscala und die Bestimmung des Zuckergehaltes einer Substanz nach dem folgenden Verfahren: Man stellt die Normalzuckerlösung her, welche bei 17,5⁰ in 100 Mohr'schen Cubikcentimetern 26,048 g Rohrzucker enthält, in Luft mit Messinggewichten abgewogen, und polarisirt dieselbe bei 17,5⁰ im 20 cm-Rohr im Saccharimeter, wobei aber darauf zu achten ist, dass die Quarzkeilcompensation gleichfalls die Temperatur 17,5⁰ hat; hiermit ist der Hundertpunkt (100⁰ V.) des Saccharimeters erhalten. Werden dann von einem unreinen Zucker 26,048 g in Luft mit Messinggewichten abge-

[1]) Mohr, Chemisch-analytische Titrirmethode, S. 44 bis 50 (1886). — [2]) Die von der Firma Schmidt-Haensch gelieferten Mohr'schen Messkölbchen fassen, wie sich der Verfasser überzeugt hat, bei 17,5⁰ auch in der That bis auf etwa ± 0,03 Proc. richtig 100,23 wahre Cubikcentimeter.

wogen, bei 17,5° zu 100 Mohr'schen Cubikcentimetern gelöst und bei 17,5° im 20 cm-Rohr polarisirt (Temperatur der Quarzkeilcompensation wieder gleich 17,5°!), so giebt die Ventzke'sche Scala direct den Procentgehalt an reinem Zucker.

Ueber die Genauigkeit nun, mit welcher dieser Definition der wirkliche Hundertpunkt der in den Händen der Zuckerchemiker befindlichen Saccharimeter entspricht, lässt sich zur Zeit Bestimmtes nicht aussagen [1]). Gewissheit über die Genauigkeit des Hundertpunktes der Ventzke'schen Scala werden erst die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt erbringen.

127. Hundertpunkt der Saccharimeter. — Man denke sich den Hundertpunkt eines Saccharimeters ganz genau mittelst einer richtigen Normalzuckerlösung bestimmt und dann eine Normalquarzplatte construirt, die in dem so geaichten Saccharimeter polarisirt genau 100° V. giebt. Man wird dann mit dieser Normalquarzplatte viel genauer neue Saccharimeter aichen können als mit einer immer frisch zu bereitenden Normalzuckerlösung. Erstens würde die hergestellte Zuckerlösung immer mehr oder weniger von der richtigen Normalzuckerlösung abweichen, und zweitens würde man nicht genau oder nur mit grossen Schwierigkeiten die in der Definition gegebene constante Temperatur innehalten können, ganz besonders was die Quarzkeilcompensation betrifft. Die Normalquarzplatte bleibt dagegen immer brauchbar und richtig, und ihre Drehung ist im Saccharimeter von der Temperatur unabhängig (wofern man nur dafür sorgt, dass die Keilcompensation und die Normalquarzplatte gleiche Temperaturen besitzen), weil der Temperaturcoëfficient für positive und negative Quarzplatten der gleiche ist. So werden denn auch schon seit langer Zeit alle Saccharimeter mit derartigen Normalquarzplatten geaicht. Hieraus erklärt sich auch die vorzügliche Uebereinstimmung der Hundertpunkte der käuflichen Saccharimeter.

Die Hundertpunkte der von der Firma Schmidt-Haensch in Berlin hergestellten Saccharimeter, welche bereits in allen Ländern verbreitet sind, werden nur in seltenen Fällen um 0,05 bis 0,10° V. differiren, zumeist sind die Differenzen viel geringer. Es war daher sehr zweckmässig, dass die Firma Josef-Jan Frič in Prag, als sie ebenfalls zum Bau von Saccharimetern schritt, beschloss, ihre Apparate mit denen der Firma Schmidt-Haensch in genaue Uebereinstimmung zu bringen. — In welcher Weise lässt sich nun der Hundertpunkt dieser Saccharimeter definiren? Am einfachsten wird derselbe durch die Drehung der Normalquarzplatte für eine bestimmte Lichtart, etwa

[1]) Die Arbeit von Nasini und Villavecchia (Sul peso normale pei saccarimetri, Pubbl. d. Lab. chim. centr. d. Gab. 1891, Oesterr.-Ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie, I. Heft, 1892) liefert zu dieser Frage keinen Beitrag.

Natriumlicht, definirt werden können. Versuche von Schönrock [1]) mit vier Quarzplatten von etwa 100,3°, 93,5°, 91,7° und 75,4° V. in einem Halbschattensaccharimeter der Firma Schmidt-Haensch und Versuche von Josef-Jan Frič [2]) mit einer Normalquarzplatte und einer Quarzplatte von etwa 99,7° V. in sehr vielen Saccharimetern haben nun in vollkommener Uebereinstimmung ergeben, dass die Normalquarzplatte bei 17,5° das Natriumlicht um 34,68° $\pm$ 0,02° dreht [3]). Hierbei ist zu bemerken, dass bei der Untersuchung der Quarzplatten im Saccharimeter ihre Temperatur gleich der der Quarzkeilcompensation war, und dass das Resultat unabhängig ist von der Zusammensetzung des benutzten weissen Lichtes, da die Differenzen für die verschiedenen Beleuchtungslampen unterhalb 0,03° V. bleiben. Somit ist für Quarzplatten:

100° Ventzke = 34,68 Kreisgraden (Strahl D) bei 17,5° [4]).

Die Zahl 34,68 bezeichnet man als den Umrechnungsfactor. Polarisirt man nämlich eine Quarzplatte im Saccharimeter, so dass ihre Temperatur gleich der der Keilcompensation ist, und giebt dieselbe a^0 V., so wird die Quarzplatte für Natriumlicht bei 17,5° die Polarisationsebene um 0,3468 $a \pm$ 0,0002 a Kreisgrade drehen. Näheres über die Umrechnungsfactoren für andere Substanzen als Quarz findet sich in §. 129 und §. 153. — Setzt man die Drehung einer 1 mm dicken Quarzplatte für Natriumlicht bei 17,5° gleich 21,714°, so ergiebt sich die Dicke der Normalquarzplatte zu etwa 1,597 mm.

Was die üblichen Dimensionen der Quarzkeilcompensationen an den Saccharimetern betrifft, so seien folgende Angaben gemacht. Den Keilwinkel der Quarzkeile wählt man gewöhnlich zu 3°, so dass die Entfernung zwischen Null- und Hundertpunkt der Scala etwa 30,5 mm beträgt. Das ganze Intervall ist in 100 gleiche Theile getheilt, und mittelst eines Nonius lassen sich noch die zehntel Ventzke ablesen. Bei der einfachen Keilcompensation sind gewöhnlich die beiden Keile positiv, die Compensationsplatte negativ und etwa 4,3 mm dick. Verschiebt man daher den grossen Keil nach dem Hundertpunkt zu, so nimmt die Dicke der beiden Keile ab.

128. Prüfung der Saccharimeterscala. — Da die Uebereinstimmung der Hundertpunkte der verschiedenen Saccharimeter kaum etwas zu wünschen übrig lässt, so fragt es sich jetzt nur noch, wie man die Prüfung der Scala eines einzelnen Saccharimeters zwischen Null- und Hundertpunkt ausführt. Zunächst sollten die Theilungsfehler der Scala und des Nonius unterhalb 0,05° V. bleiben. Von den früher

[1]) Schönrock, Zeitschr. f. Instr. 16, 242 (1896). — [2]) Die Versuche sind dem Verfasser brieflich mitgetheilt worden. — [3]) Optischer Schwerpunkt des Natriumlichtes 589,3 $\mu\mu$. — [4]) Oder: 100° Ventzke = 34,69 Kreisgraden (Strahl D) bei 20°.

allgemein benutzten Elfenbeinscalen ist man mit Recht abgegangen, da ihre Länge durch die Feuchtigkeit der Luft stark beeinflusst wird; die Aenderungen betragen 0,3° V. und mehr. Die jetzt allgemein gebräuchlichen Nickelinscalen sind von diesem Fehler frei und auch unabhängig von Temperaturschwankungen, da die Aenderung der Länge zwischen 0 und 100 bei einer Temperaturänderung von 10° nur etwa 0,01° V. beträgt.

Ferner soll der Keil an allen verschiedenen Punkten der Scala correcte Resultate geben, d. h. er soll so beschaffen sein, dass, wenn man ihn um den n^{ten} Theil der ganzen Scalenlänge (100° V.) verschiebt, stets die dadurch hervorgerufene Drehungsänderung der Keilcompensation auch gleich dem n^{ten} Theil der Drehung der dem Hundertpunkt entsprechenden Normalquarzplatte ist. Dies würde genau der Fall sein, wenn der grosse Keil auf beiden Seiten absolut plan, optisch homogen und seine Bewegung eine tadellose ist. Fehler in der Construction und Beschaffenheit des kleinen Keiles und der Compensationsplatte sind nicht von so grosser Bedeutung, da sie fest liegen, und sich die Keilcompensation dicht am Analysator befindet, während der Polarisator mit dem Fernrohr anvisirt wird; die von den verschiedenen Punkten des Gesichtsfeldes ausgehenden Strahlenbündel durchsetzen daher alle den kleinen Keil und die Platte in ihrer ganzen Fläche und gleichmässig. Was nun den grossen Keil betrifft, so lassen sich seine Flächen bei einiger Sorgfalt immer genügend plan herstellen, so dass hierdurch keine merklichen Fehler in den Angaben des Saccharimeters verursacht werden. Da 0,1° V. ungefähr einer Verdickung der Keile um 0,0016 mm entspricht, so ist vielfach die Meinung verbreitet, die den Keil begrenzende Fläche dürfe von der absoluten Ebene nicht um $^{16}/_{10\,000}$ mm abweichen, wenn der Keil Ablesungen, welche auf 0,1° V. richtig sind, gestatten soll; da es aber unmöglich sei, die etwa 30 mm lange Begrenzungsfläche des Keiles so genau plan herzustellen, so erkläre es sich, dass Abweichungen in den Keilen um zehntel Ventzke zur Regel gehören. Dies Alles beruht jedoch auf einem grossen Irrthum; die ganze Betrachtung ist ja nur dann richtig, wenn man mit einem einzigen Lichtstrahl arbeiten würde. In Wirklichkeit arbeitet man aber mit einem Gesichtsfelde, dessen Ausdehnung etwa ein Sechstel der ganzen Keillänge beträgt. Beachtet man ausserdem noch wieder, dass sich der Keil am Analysator befindet, so lässt sich einsehen, dass eine schwach convexe oder concave Begrenzungsfläche des Keiles gar nichts schadet. Fehler ergeben sich nur dann, wenn der Krümmungsradius kein constantes Vorzeichen hat, also Wendepunkte vorhanden sind; solche Flächen kommen aber fast niemals vor. Der Optiker kann mithin sehr wohl den Keil so herstellen, dass durch die Construction keine Fehler verursacht werden. Woher erklärt sich dann aber die Thatsache, dass Abweichungen um mehrere zehntel Ventzke fast zur Regel gehören?

Die Beantwortung dieser Frage ist zwar eine einfache, aber wenig erfreuliche. Die meisten aller auftretenden Fehler werden durch die optische Unreinheit der Quarzkeile hervorgerufen [1]). Es muss nämlich leider constatirt werden, dass die Quarze ein sehr schlechtes Material sind, so dass man nur in den seltensten Fällen in den Besitz optisch tadelloser, reiner Platten von 1 bis 2 qcm Fläche kommt; nun gar einen 3 cm langen, immerhin schon ziemlich dicken, vollkommen reinen Quarzkeil zu besitzen, muss als ein sehr grosses Glück bezeichnet werden. Untersucht man die Keilcompensationen näher auf ihre optische Reinheit hin, so sollte man es manchmal für unmöglich halten, dass man mit derartigem Material so empfindlich beobachten kann, dass der mittlere Fehler einer Einstellung nur etwa $\pm$ 0,03° V. beträgt; und doch ist dies bei den Halbschattensaccharimetern der Fall. Dies erklärt sich daraus, dass sich die Keilcompensation glücklicherweise am Analysator befindet, so dass ihr Bild bei correctem Strahlengange nach §. 96 mit der Pupillenebene des Auges zusammenfällt, und man daher die Unreinheiten nicht erkennen kann. Verschiebt man nun aber den grossen Keil, so werden allmählich von den Strahlen andere und andere schlechte Stellen durchsetzt, deren Drehungen ganz bedeutend von einander abweichen können [2]). Da aber bei einer Verschiebung des Keiles die unreinen Stellen nur allmählich den von den Lichtstrahlen angefüllten Raum durchwandern, so werden die Fehler eines Saccharimeters keine plötzlichen Aenderungen von Punkt zu Punkt zeigen, dieselben werden vielmehr nur allmählichen Schwankungen unterworfen sein, was auch wirklich zu beobachten der Verfasser Gelegenheit gehabt hat. Bestimmt man daher die Fehler etwa für 5, 10, 15 . . . °V. und stellt den Verlauf durch Eintragen in Coordinatenpapier graphisch dar, als Abscisse die Ventzke-Grade, als Ordinate den Fehler, und verbindet die entstehenden Punkte durch eine Curve, so kann man aus dieser mit Sicherheit den Fehler für irgend einen Punkt der Scala entnehmen. Die einfachste und zugleich beste Fehlerbestimmung wäre die Prüfung der verschiedenen Stellen der Scala mit guten Quarzplatten. Da dies aber den einzelnen Besitzern der Saccharimeter nicht gut möglich ist, so hat man sich nach anderen Methoden einer Fehlerbestimmung umgesehen.

[1]) Siehe „Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt" unter Brodhun und Schönrock, Zeitschr. f. Instr. 17 (1897). — [2]) Der Verfasser hat z. B. einmal Gelegenheit gehabt, zwei etwa 5 mm dicke, sehr gut planparallele Quarzplatten zu untersuchen, die in einem Halbschattenpolarisationsapparat mit Natriumlicht bei grossem Halbschatten, also ziemlich hellem Gesichtsfelde, polarisirt bei unveränderter Lage ziemlich constante Werthe gaben; wurden die Platten aber in ihrer Ebene gedreht, so nahmen die Drehungswinkel allmählich jeden Werth zwischen 0° und 90° an. Wenn nun auch kaum Quarzkeile von entsprechend schlechter Beschaffenheit vorkommen werden, so ist doch nicht zu leugnen, dass die Fehler eines Saccharimeters zumeist der optischen Unreinheit der Quarzkeile zuzuschreiben sind.

Genauere Resultate liefert allein die von Schmidt-Haensch construirte und in §. 163 beschriebene Controlbeobachtungsröhre. Dieselbe giebt schon deshalb genauere Resultate als etwa die Herstellung einer grösseren Zahl von Lösungen von passender Drehung, weil man mit der Controlbeobachtungsröhre immer nur relative Messungen auszuführen braucht, sobald man sich einmal von der Richtigkeit des Hundertpunktes überzeugt hat. Die Controlbeobachtungsröhre beruht nämlich auf dem Princip, die Länge der drehenden Flüssigkeitssäule veränderlich und die Veränderung messbar zu machen. Da die Ablenkung der Polarisationsebene proportional der Länge der Flüssigkeitsschicht ist, so nimmt die Drehung in demselben Verhältniss wie die Länge der Flüssigkeitssäule ab. Die Prüfung mit der Controlbeobachtungsröhre hat daher in folgender Weise zu geschehen. Um unnöthige Correctionen zu vermeiden, bringt man zunächst mittelst der Noniuscorrection den Nullstrich des Nonius mit dem Nullpunkte der Scala genau in Einklang. Alsdann müsste der Hundertpunkt gerade im richtigen Abstande von beiden Nullstrichen liegen, was nach §. 127 auch fast immer der Fall ist. Man füllt dann die Röhre mit einer Zuckerlösung, deren Drehung noch etwas grösser ist als 100^0 V., wenn die Röhre ganz ausgezogen ist. Nunmehr verkürzt man die Röhre, bis die Drehung genau gleich $a = 100^0$ V. ist, und liest die Länge a' der Röhre genau ab. Hält man jetzt die Versuchsbedingungen, also hauptsächlich die Temperaturen der Keilcompensation und der Zuckerlösung constant, und verkürzt die Röhre bis auf die Länge b', so ist die dieser Länge entsprechende Drehung $b = ab'/a'$. Liest man aber nicht b, sondern genau $b_1{}^0$ V. ab, so ist der Fehler f des in nächster Nähe von b_1 gelegenen Theilstriches $f = b - b_1 = (ab'/a') - b_1$; dieser Fehler f ist also zum Sollwerth b_1 algebraisch hinzuzuaddiren, um den wirklichen Werth des Theilstriches b_1 in Ventzke-Graden zu erhalten. Man wird mithin die Fehler beliebig vieler Theilstriche für ein grösseres Stück der Scala bestimmen können, dessen Länge davon abhängt, um wie viel man die ursprüngliche Länge der Röhre verkürzen kann [1]). Mittelst einer passend construirten Controlbeobachtungsröhre kann man dann z. B. mit einer einzigen Zuckerlösung die Fehler von 100 bis 55^0 V. abwärts bestimmen. Hierauf füllt man die Röhre mit einer neuen Zuckerlösung, deren Drehung bei ganz ausgezogener Röhre nur wenig grösser als 55^0 V.

[1]) In dieser Hinsicht genügen nun die Controlbeobachtungsröhren in ihrer jetzigen Construction von Schmidt-Haensch nicht den Anforderungen, die man unbedingt stellen muss, um die Fehlerbestimmung nicht zu einer überaus langwierigen Arbeit werden zu lassen. Dieselben lassen sich nämlich jetzt nur gewöhnlich von 42 cm auf 32 cm, also noch nicht um ein Viertel ihrer Länge verkürzen, was aber zu wenig ist. Man verlange vielmehr stets Röhren, die sich von 42 cm bis auf 22 cm, also beinahe um die Hälfte verkürzen lassen; solche Röhren lassen sich ohne jede Schwierigkeit construiren.

ist, und wählt den Punkt 55, dessen Fehler ja bereits bekannt ist, als neuen Ausgangspunkt, und so fort, bis man schliesslich den Fehler des Theilstriches 5 bestimmt hat. Die folgende Tabelle zeigt, wie man mit fünf passend gewählten, verschiedenen Lösungen die Fehlerbestimmung der ganzen Scala ausführen kann [1]).

Rohrlänge von 42 cm bis auf 22 cm verkürzbar			
Rohrzuckerlösung		Ausgangspunkt °V.	Fehlerbestimmung der Theilstriche
Nr.	Concentration, d. h. Anzahl g Zucker in 100 ccm Lösung		
1	12,53	100	95, 90, 85 ... 60, 55
2	6,89	55	50, 45, 40, 35, 30
3	3,76	30	25, 20, 16
4	2,00	16	15, 10, 9
5	1,13	9	5

Zuvor muss man natürlich die Richtigkeit der Rohrscala controlirt haben. Durch Eintragen der Fehler der Saccharimeterscala in Coordinatenpapier erhält man dann die Fehlercurve. Wie man leicht berechnen kann, erfordert eine solche Fehlerbestimmung, falls sie genügend genaue Resultate geben soll, ein schnelles und sehr aufmerksames Arbeiten. Es ist daher zu empfehlen, an zwei verschiedenen Tagen je einmal eine ganze Fehlerbestimmung durchzuführen, um ein Bild von der erzielten Genauigkeit zu gewinnen. Ist dieselbe befriedigend, so betrachtet man die mittlere Fehlercurve als die endgültige. Erfordert also die Prüfung einer Saccharimeterscala auch einige Mühe, so sollte man dieselbe nie scheuen, da die Fehler natürlich durchaus unabhängig von der Zeit immer dieselben bleiben, so lange kein gewaltsamer Eingriff in die Optik des Saccharimeters stattfindet. Eine einmal richtig aufgestellte Fehlercurve behält mithin für immer ihre Gültigkeit.

Nunmehr wenden wir uns zur Betrachtung der doppelten Keilcompensation von Schmidt-Haensch (§. 123), über deren Nutzen man bisher sehr getheilter Meinung gewesen ist. Gewöhnlich befinden sich die Nullpunkte an den dünneren Enden der grossen Keile, so dass der Arbeitskeil der negative, der Controlkeil der positive ist. Um unnöthige Nullpunktscorrectionen zu vermeiden, stelle man zunächst den Controlkeil genau auf 0 ein, alsdann durch Verschieben des Arbeitskeiles auf optisches Gleichgewicht; fällt der Nullstrich der Arbeitsscala nicht genau mit dem des Nonius zusammen, so corrigirt man die

[1]) Zu den Versuchen ist chemisch reiner Rohrzucker nicht erforderlich.

Differenz wie früher mittelst der unterhalb des dem Arbeitskeil angehörenden Nonius befindlichen Mikrometerschraube. Dann stellt man den Arbeitskeil auf 100 und überzeugt sich, so gut es geht, von der Richtigkeit des Hundertpunktes. Wird nun mit Hülfe des Controlkeiles die optische Gleichgewichtslage wieder hergestellt, so muss auch der Controlkeil genau auf 100 stehen. Ist dies nicht der Fall, so ist die Scala nachlässig geaicht worden, und gebe man dann einfach dem Verfertiger den Apparat zurück. Natürlich werden zumeist die beiden Scalenlängen nicht genau einander gleich sein, was aber auch gar nicht nöthig ist. Würden nun die beiden Keile fehlerlos sein, so müsste, wenn man den einen Keil auf irgend einen Punkt der Scala einstellt, immer dann gerade optisches Gleichgewicht herrschen, wenn der andere Keil sich gleichfalls an demselben Punkte seiner Scala befindet. Prüft man daher in dieser Weise die beiden Keile etwa von fünf zu fünf Grad und findet die Differenzen in den Einstellungen wirklich stets unterhalb 0,03° V., so lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass die Keilcompensation keine in Betracht zu ziehenden Fehler besitzt, da es ein ausserordentlicher Zufall wäre, wenn die durch die optisch unreinen Stellen des einen Keiles verursachten Fehler gerade immer durch diejenigen des anderen Keiles ausgeglichen werden würden. Immerhin wird man, um sicher zu gehen, trotz alledem wenigstens einige Punkte der Scala mit der Controlbeobachtungsröhre prüfen. In der Regel wird man aber bei der obigen Prüfung der beiden Keile finden, dass die Differenzen in den Einstellungen in gewissen Partien der Scala einige zehntel Ventzke-Grade betragen, so dass also auch hier eine genaue Fehlerbestimmung erforderlich wird. Zu dem Zwecke sind zunächst die Einstellungsdifferenzen von 5 zu 5° V. auf folgende Weise genau zu ermitteln. Man stellt den Controlkeil genau auf 95 und macht mit dem Arbeitskeil fünf Einstellungen auf optisches Gleichgewicht, aus denen man das Mittel zieht und von 95 subtrahirt, wodurch die Einstellungsdifferenz bestimmt ist. In dieser Weise geht man bis zum Punkt 5. Nunmehr ist die ganze Beobachtungsreihe zu wiederholen, indem man den Arbeitskeil jedesmal genau auf 95 u. s. f. feststellt und mit dem Controlkeil die Einstellungen auf optisches Gleichgewicht vornimmt. Beide Reihen müssen noch innerhalb der Beobachtungsfehler gleiche Differenzen ergeben, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, das überhaupt bei allen Fehlercorrectionen stets genau zu beachten ist. Aus je zwei entsprechenden Differenzen bildet man dann das Mittel der absoluten Werthe, das mit dem richtigen Vorzeichen versehen in die weiteren Rechnungen eingeht. Nunmehr stellt man den Controlkeil genau auf 0 ein und führt die genaue Fehlerbestimmung des Arbeitskeiles mit Hülfe der Controlbeobachtungsröhre aus, so wie es oben schon näher auseinandergesetzt worden ist. Aus der Fehlercurve des Arbeitskeiles und der Tabelle der Einstellungsdifferenzen beider Keile erhält man dann in leicht ersichtlicher Weise auch die

Fehlercurve des Controlkeiles. Letztere kann man auch noch direct mit Hülfe der Controlbeobachtungsröhre und positiver Zuckerlösungen ermitteln, wenn man den Arbeitskeil genau auf 100 feststellt und die Fehler des Controlkeiles von 5 nach 95 zu bestimmt. Dies giebt zugleich die beste Controle für die Richtigkeit aller ausgeführten Rechnungen. Untersucht man nunmehr die Drehung einer Lösung mit dem einen Keil und controlirt die Drehung nach Ausschaltung der Lösung mit dem anderen Keil, so müssen nach Anbringung der aus den Fehlercurven zu entnehmenden Correctionen beide Keile stets das gleiche Resultat ergeben. Es ergiebt sich also, dass man mit der doppelten Keilcompensation auch nur dann richtig beobachtet und eine wirklich vollkommene Controle hat, wenn man sich im Besitze der Fehlercurven der beiden Keile befindet. Demnach kann man mit der einfachen Keilcompensation in demselben Grade richtig arbeiten wie mit der doppelten Keilcompensation.

129. Untersuchung von Lösungen im Saccharimeter. — Bei den folgenden Betrachtungen wollen wir nur die Halbschattensaccharimeter im Auge behalten, da dieselben die Farbenapparate vollständig verdrängt haben. Da die Rotationsdispersion des Zuckers nicht ganz mit der des Quarzes übereinstimmt, so findet man bei der Untersuchung hoch polarisirender Zuckerlösungen eine wenn auch nur unbedeutende Verschiedenheit in der Färbung der Gesichtsfelder. Wenn dieselbe nun auch in keiner Weise für einen geübten Beobachter die Empfindlichkeit der Einstellungen beeinträchtigt, so können doch die Einstellungen verschiedener Beobachter mit verschiedenem Farbensinn erheblich von einander abweichen. Um die Färbungen zu entfernen, schaltet man zwischen Beleuchtungslinse und Lichtquelle entweder eine Platte von Kaliumdichromat oder einen mit Kaliumdichromatlösung gefüllten Absorptionskasten; mit einer Kaliumdichromatplatte im Ocular arbeite man nicht. Was die Aenderung der Drehungen von Zuckerlösungen für weisses Licht verschiedener Beleuchtungslampen betrifft, so ergeben sich nur dann merkliche Differenzen, wenn man das eine Mal ohne, das andere Mal mit Bichromatlichtfilter arbeitet [1]). Immerhin erfordert dieser Punkt noch umfangreiche, systematische Untersuchungen. Mit Bezug auf die Prüfung der Saccharimeterscala mittelst der Controlbeobachtungsröhre ist also zu bemerken, dass man während der Bestimmung der Fehlercurve die Beleuchtung nicht verändern darf. Die schliesslich gefundene Fehlercurve ist aber unabhängig von der Beleuchtung, da der Fehler des Hundertpunktes gleich Null gesetzt worden ist. Geht man von einer Beleuchtung zur anderen über, und ändert sich etwa der Hundertpunkt, d. h. die Drehung einer Normalzuckerlösung

[1]) Zeitschr. f. Instr. 16, 243 (1896).

um a^0 V., so würde sich in entsprechender Weise der Punkt b der Scala um $0{,}01\,a\,b^0$ V. ändern.

Da in der Technik die Klagen wegen beständiger Nullpunktsänderungen der Apparate noch immer nicht verstummen, so sei hier nochmals auf §. 96 zurückverwiesen. Diese Aenderungen lassen sich sehr leicht beseitigen. Man wählt die Brennweite der Beleuchtungslinse gleich dem halben Abstande zwischen Beleuchtungslinse und Analysatordiaphragma und stellt die Lichtquelle in einer Entfernung von der Beleuchtungslinse auf, die gleich dem Abstande zwischen Beleuchtungslinse und Analysatordiaphragma ist, oder noch richtiger so, dass, eventuell nach Zwischenschalten des gefüllten Absorptionskastens, durch die Beleuchtungslinse ein scharfes Bild der Lichtquelle auf dem Analysatordiaphragma entworfen wird. Ist das geschehen, so wird man tagelang auch nicht die geringsten Nullpunktsverrückungen constatiren können, da bei den Saccharimetern Polarisator und Analysator unverrückbar festliegen, was wenigstens immer der Fall sein sollte; auch eine seitliche Verschiebung der Lichtquelle hat dann keine Nullpunktsänderung zur Folge.

Sollen bei der Untersuchung von Zuckerlösungen die Angaben der Ventzke'schen Scala in Kreisgrade, bezogen auf Natriumlicht, umgerechnet werden, so kann dies mit Zugrundelegung des in §. 127 angegebenen Umrechnungsfactors 0,3468 geschehen, obgleich derselbe eigentlich nur für Quarzplatten streng gültig ist. Eine genaue Umrechnung ist aber für Zuckerlösungen auch nicht möglich wegen der Temperatureinflüsse und der Veränderlichkeit der Drehung mit der Beleuchtung und dem Farbensinn des Beobachters. Ueberdies hat Landolt[1]) thatsächlich in einem Falle, wobei Rohrzucker in einem Halbschattensaccharimeter von Schmidt-Haensch bei Anwendung einer Gaslampe polarisirt wurde, gefunden, dass eine Drehung von 100^0 V. der Drehung $34{,}65^0 \pm 0{,}05^0$ für Natriumlicht entspricht. Wünscht man aber die Drehung einer Zuckerlösung für Natriumlicht genau zu kennen, so hat man dieselbe unbedingt mit Hülfe eines Polarisationsapparates und Natriumlichtes zu ermitteln.

130. Einfluss der Temperatur auf die Angaben des Saccharimeters. — Um eine Anschauung von der Grösse der Fehler zu gewinnen, die bei der Bestimmung von Rohrzuckerlösungen durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden können, sollen die Fehler stets für eine Temperaturänderung von 10^0 berechnet werden. Am Saccharimeter selbst ist allein die Keilcompensation mit der Temperatur veränderlich; nur der Nullpunkt ist unabhängig von der Temperatur, alle anderen Punkte der Scala ändern aber ihren Werth mit der Tem-

[1]) Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 194 (1888).

peratur. Da man für das in Betracht gezogene Temperaturintervall den Temperaturcoëfficienten des Quarzes (und auch des Zuckers) für alle Wellenlängen als gleich annehmen, d. h. die Rotationsdispersion unabhängig von der Temperatur setzen kann, so ergiebt eine einfache Rechnung, dass bei einer Temperaturänderung von + 10° der Hundertpunkt (100° V.) um + 0,15° V. seinen Werth verändert. Hieraus dürfte sich aber zur Genüge erkennen lassen, dass man die Temperatur der Quarzkeilcompensation schon ziemlich genau kennen muss, wenn man bis auf einige hundertstel Ventzke richtig polarisiren will [1]).

Nunmehr wollen wir eine Rohrzuckerlösung im Saccharimeter polarisiren und, um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, annehmen, es sei eine im 20 cm-Rohr befindliche Normalzuckerlösung, die also ungefähr 100° V. geben wird. Besteht das Rohr aus Glas, so nimmt mit steigender Temperatur die Röhrenlänge zu und somit auch die Drehung der Normalzuckerlösung. Einer Temperaturänderung von + 10° entspricht dann eine Drehungsänderung von + 0,01° V.; durch die Aenderung der Röhrenlänge wird also keine beobachtbare Drehungsänderung bedingt. Bei steigender Temperatur nimmt aber zugleich die Concentration der Lösung und damit auch ihre Drehung ab. Da der Dilatationscoëfficient einer Normalzuckerlösung bei etwa 20° gleich 0,000291 ist, so ändert sich bei einer Temperaturänderung von + 10° die Drehung um — 0,29° V. Ausserdem nimmt aber noch mit zunehmender Temperatur die specifische Drehung des Rohrzuckers ab, so dass also der Drehungswinkel noch mehr abnimmt; die älteren Beobachtungen von Tuchschmid, Seyffart und Andrews, die eine Constanz des specifischen Drehungsvermögens der Zuckerlösungen bei verschiedener Temperatur ergaben, sind unrichtig, da die Abnahme der specifischen Drehung mit steigender Temperatur sogar eine ziemlich beträchtliche ist [2]). Wegen dieser Aenderung der specifischen Drehung ändert sich bei einer Temperaturänderung von + 10° die Drehung der Normalzuckerlösung noch um weitere — 0,21° V. Im Ganzen nimmt also die Drehung um 0,50° V. ab. Hieraus ergiebt sich, wie nothwendig es ist, die Temperaturen der Zuckerlösungen bei genauerem Arbeiten

[1]) Betreffs der Temperatur der Keilcompensation schwebt man aber bei der jetzigen Construction der Saccharimeter fast vollkommen in der Luft, da die Temperatur der ziemlich dicken Keile und Compensationsplatten nur sehr langsam den Schwankungen der Zimmertemperatur folgen wird. Es dürfte sich daher empfehlen, den Schiebekasten mit der Keilcompensation in ein möglichst allseitig geschlossenes, die Wärme schlecht leitendes Gehäuse zu setzen, in dessen Inneres ein in ganze Grade getheiltes Thermometer hineinragt. Auch ist es gut, sowohl das in den Apparat gelangende, als auch das auf den Beleuchtungsspiegel fallende Licht durch einen zwischen Beleuchtungslinse und Lichtquelle eingeschalteten und mit Wasser gefüllten Trog zu leiten, der die meisten Wärmestrahlen wegnimmt, so dass man kaltes Licht erhält. — [2]) Siehe „Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt“ unter Schönrock, Zeitschr. f. Instr. 17 (1897).

zu bestimmen. Ferner ist noch zu beachten, dass sich die durch die Keilcompensation und die Zuckerlösung verursachten Fehler in ihren absoluten Beträgen addiren, da ja mit steigender Temperatur die Drehung des Quarzes zunimmt, die des Zuckers aber abnimmt, so dass also der gesammte Fehler beim Polarisiren der Normalzuckerlösung 0,65° V. beträgt. Will man daher den Hundertpunkt eines Saccharimeters wirklich mit Hülfe einer Normalzuckerlösung bis auf ± 0,03° V. bestimmen, so dürfen, abgesehen von allen anderen Fehlern wie hauptsächlich denjenigen bei der Herstellung der Normalzuckerlösung (wieder Temperatur!), die Temperaturen der Keilcompensation und der Lösung im Rohr von der in der Definition des Hundertpunktes enthaltenen Temperatur höchstens um 0,5° Celsius verschieden sein. Man dürfte also wohl nunmehr endlich einsehen, wie schwierig eine genaue directe Aichung eines Saccharimeters mittelst einer Normalzuckerlösung ist. Da ferner der mittlere Einstellungsfehler bei den jetzigen Halbschattensaccharimetern nur noch etwa ± 0,03° V. beträgt, und die Saccharimeter doch ausschliesslich in der Technik Verwendung finden, so hätte es gar keinen Sinn, die Empfindlichkeit der Saccharimeter etwa noch erhöhen zu wollen, da man bereits jetzt zumeist mit einer Genauigkeit polarisirt, die thatsächlich illusorisch ist.

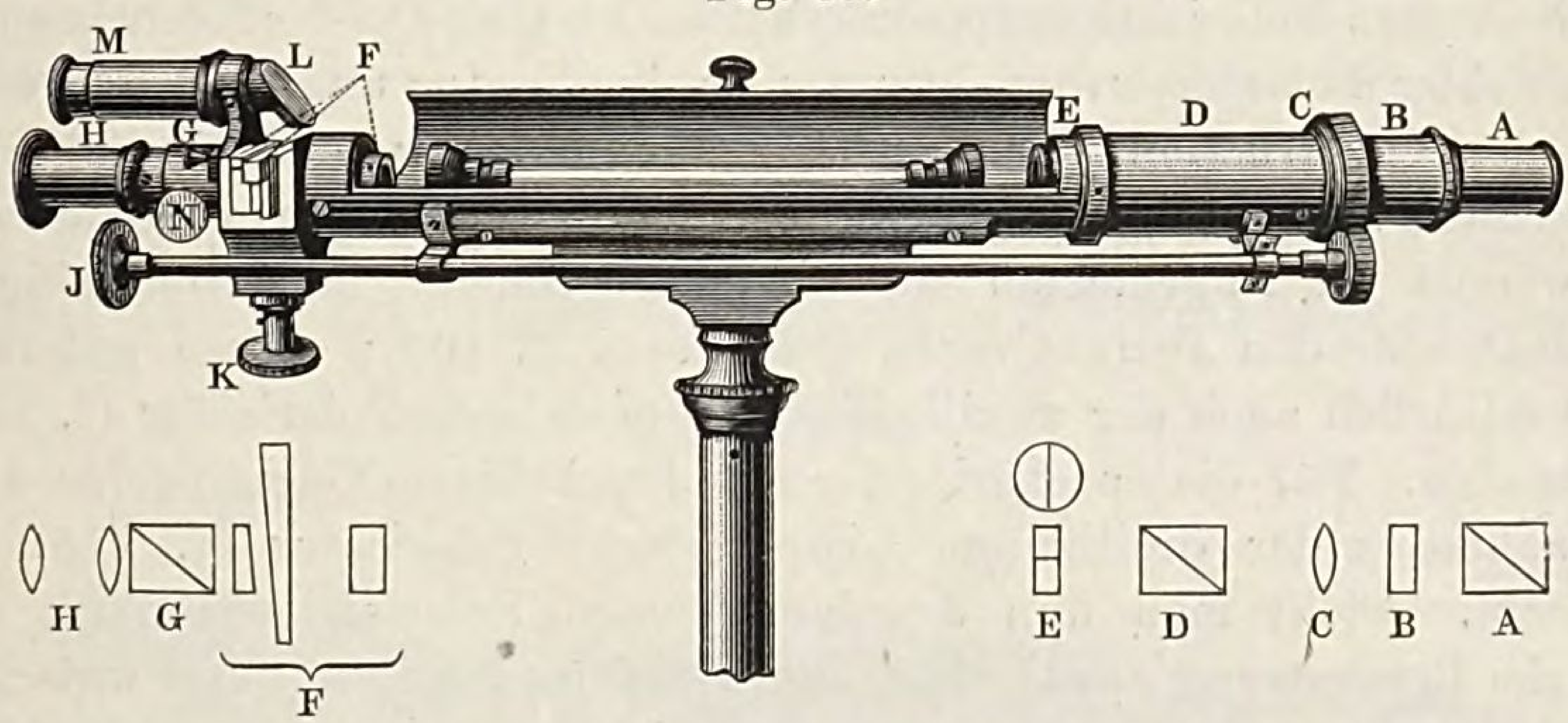
1. Soleil-Ventzke'sches Saccharimeter[1]).

131. Beschreibung des Instrumentes. — Bei der nunmehr folgenden Beschreibung der verschiedenen Saccharimeter werden wir uns sehr kurz fassen können, da man stets nur einen bestimmten der vorher beschriebenen Polarisationsapparate mit einer Keilcompensation zu versehen braucht, um das entsprechende Saccharimeter zu erhalten. Das erste Saccharimeter ist, wie bereits erwähnt, von dem Pariser Optiker Soleil construirt und später von Soleil und Duboscq verbessert worden. Es ist dies das sogenannte Farbensaccharimeter und in Fig. 53 abgebildet. Man erhält dasselbe, wenn man den in §. 100 besprochenen Robiquet'schen Polarisationsapparat auf die optische Gleichgewichtslage einstellt und dann zwischen Analysator und Analysatordiaphragma die einfache Keilcompensation anbringt. Demnach durchläuft das Licht der Reihe nach von rechts nach links folgende optische Theile: den beim Robiquet'schen Apparat noch nicht erwähnten und daher noch näher zu besprechenden Regulator oder Wiederhersteller der empfindlichen Farbe, bestehend aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma *A* und einer senkrecht zur Axe geschliffenen rechts- oder linksdrehenden Quarzplatte *B*, die Beleuchtungslinse *C*, den Polarisator *D*, die Soleil'sche Doppelplatte *E*, die Keilcompensation

[1]) Soleil, Compt. rend. **24**, 973 (1847); **26**, 162 (1848); **31**, 248 (1850).

F, den Analysator *G* und das Fernrohr *H*. Wie beim Robiquet'schen Apparat stellt man hier durch Verschieben des grossen Keiles auf die Uebergangsfarbe, also vollkommen gleiche Färbung der beiden Felder, ein. In §. 102 ist nun bereits als ein Mangel des Robiquet'schen Apparates bezeichnet worden, dass nach Einschaltung der drehenden Substanz die Uebergangsfarbe nie denselben Ton mehr besitzt, der bei der Bestimmung des Nullpunktes erscheint. In viel geringerem Maasse wird dies beim Saccharimeter der Fall sein, da die Rotationsdispersion der drehenden Substanz grösstentheils durch die Quarzkeile compensirt wird. Damit man aber den Ton der Uebergangsfarbe auch beim Einschalten gefärbter Lösungen immer möglichst gleich halten kann, und damit jeder Beobachter der Uebergangsfarbe den für sein Auge empfindlichsten Ton zu geben vermag, zu diesem Zwecke ist an dem Saccharimeter noch der sogenannte Regulator angebracht worden. Fällt das

Fig. 53.



mittelst des Nicols *A* polarisirte Licht durch die Quarzplatte *B*, so erleidet es Rotationsdispersion, und je nach der Stellung von *A* zum Polarisator *D* wird der letztere gewisse Farbstrahlen nicht, respective mit verminderter Intensität durchlassen. Man kann also durch Drehen des Nicols *A* den Ton der Uebergangsfarbe beliebig verändern.

Die Drehung der Hülse, welche den Regulator *AB* enthält, wird durch Zahnrad und Trieb vermittelt, welch letzterer durch eine Stange mit dem Knopfe *J* in Verbindung steht. Der den grossen Keil enthaltende Messingrahmen ist horizontal verschiebbar und besitzt zu diesem Zwecke unten eine seitliche Zahnstange, in welche ein mittelst des Knopfes *K* drehbarer Trieb eingreift. Zum Ablesen der Ventzke'schen Scala dient ein schief stehender Spiegel *L*, welcher das Bild der Theilstriche in die mit einer Lupe versehene Röhre *M* wirft. In der Zeichnung ist noch bei *N* eine Schraube sichtbar, welche erlaubt, den Analysator zu drehen und in die richtige Stellung zu dem festen Polarisator zu bringen; diese Bewegung wird aber nur vom Mechaniker bei der Justirung des Instrumentes gebraucht, so dass also der Beobachter an der Schraube *N* nichts zu drehen hat. Was den Gebrauch

des Saccharimeters betrifft, so sei auf §. 97 und §. 102 verwiesen. Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt etwa ± 0,2° V.

Da die Einstellung auf gleiche Färbung des Gesichtsfeldes bei Farbenblindheit unmöglich, bei mangelhaftem Farbensinn ungenau und auch bei andauernder Arbeit für die meisten Augen sehr viel anstrengender ist als die Einstellung auf gleiche Helligkeit, so hat mit Recht der viel empfindlichere Halbschattenapparat den Farbenapparat vollständig verdrängt. Es ist eine ganz vergebliche Mühe, den Farbenapparat etwa noch durch eine concentrische Anordnung der Soleil'schen Doppelplatte empfindlicher machen zu wollen; derselbe hat ein für allemal in der Saccharimetrie seine Rolle ausgespielt.

2. Halbschattensaccharimeter[1]).

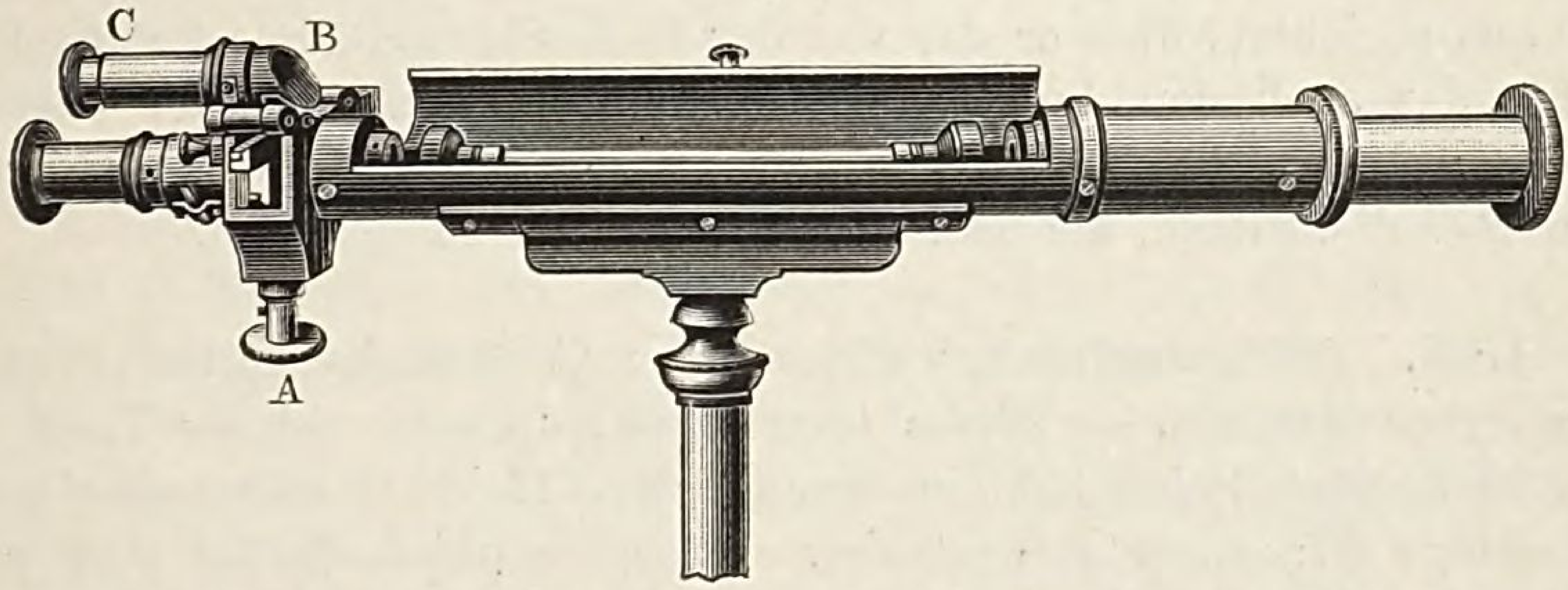
132. Construction der Halbschattensaccharimeter. — Die Halbschatten-Polarisationsapparate bestanden stets aus der Beleuchtungslinse, einer Polarisatorvorrichtung, dem Analysator und dem Fernrohr. Bei der Construction der Saccharimeter finden gewöhnlich folgende Polarisatorvorrichtungen Verwendung. Die Firma Schmidt-Haensch verwendet im Allgemeinen für die Saccharimeter mit zweitheiligem Gesichtsfelde den Jellett'schen Polarisator (§. 109); ebenso gut lässt sich natürlich auch der zweitheilige Lippich'sche Polarisator (§. 114) anwenden. Für die Saccharimeter mit dreitheiligem Gesichtsfelde wird ausnahmslos der dreitheilige Lippich'sche Polarisator (§. 115) gebraucht. Stellt man nun den betreffenden Polarisationsapparat auf gleiche Beschattung des Gesichtsfeldes ein und bringt dann zwischen Analysator und Analysatordiaphragma die einfache oder doppelte Keilcompensation an, so erhält man das entsprechende Halbschattensaccharimeter. Demnach durchläuft das Licht der Reihe nach folgende optische Theile: Beleuchtungslinse, Polarisatorvorrichtung, Keilcompensation, Analysator und Fernrohr. Polarisator und Analysator müssen stets unveränderlich fest liegen und gegen unabsichtliche Verdrehungen genügend geschützt sein, wie es z. B. bei allen Apparaten von Schmidt-Haensch der Fall ist. Als ein Constructionsfehler ist es zu bezeichnen, wenn ein Saccharimeter einen veränderlichen Halbschatten besitzt[2]). Gewöhnlich wählt man einen Halbschatten von 5° bis 8°. Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt für Saccharimeter mit zweitheiligem Gesichtsfelde etwa ± 0,06° V. und für Saccharimeter mit dreitheiligem Gesichtsfelde nur noch etwa ± 0,03° V.

Im Folgenden wird eine gedrängte Uebersicht über die verbreitetsten Typen der Halbschattensaccharimeter gegeben werden mit besonderer Berücksichtigung der mechanischen Construction.

[1]) Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4. — [2]) Zugleich mit dem Halbschatten ändert man natürlich auch den Nullpunkt des Apparates.

133. Halbschattensaccharimeter mit einfacher Keilcompensation und zweitheiligem Gesichtsfelde (Schmidt-Haensch). — Dieser Apparat ist in Fig. 54 abgebildet. Der verschiebbare Quarzkeil ist wieder in einen Rahmen gefasst, der unten eine seitliche Zahn-

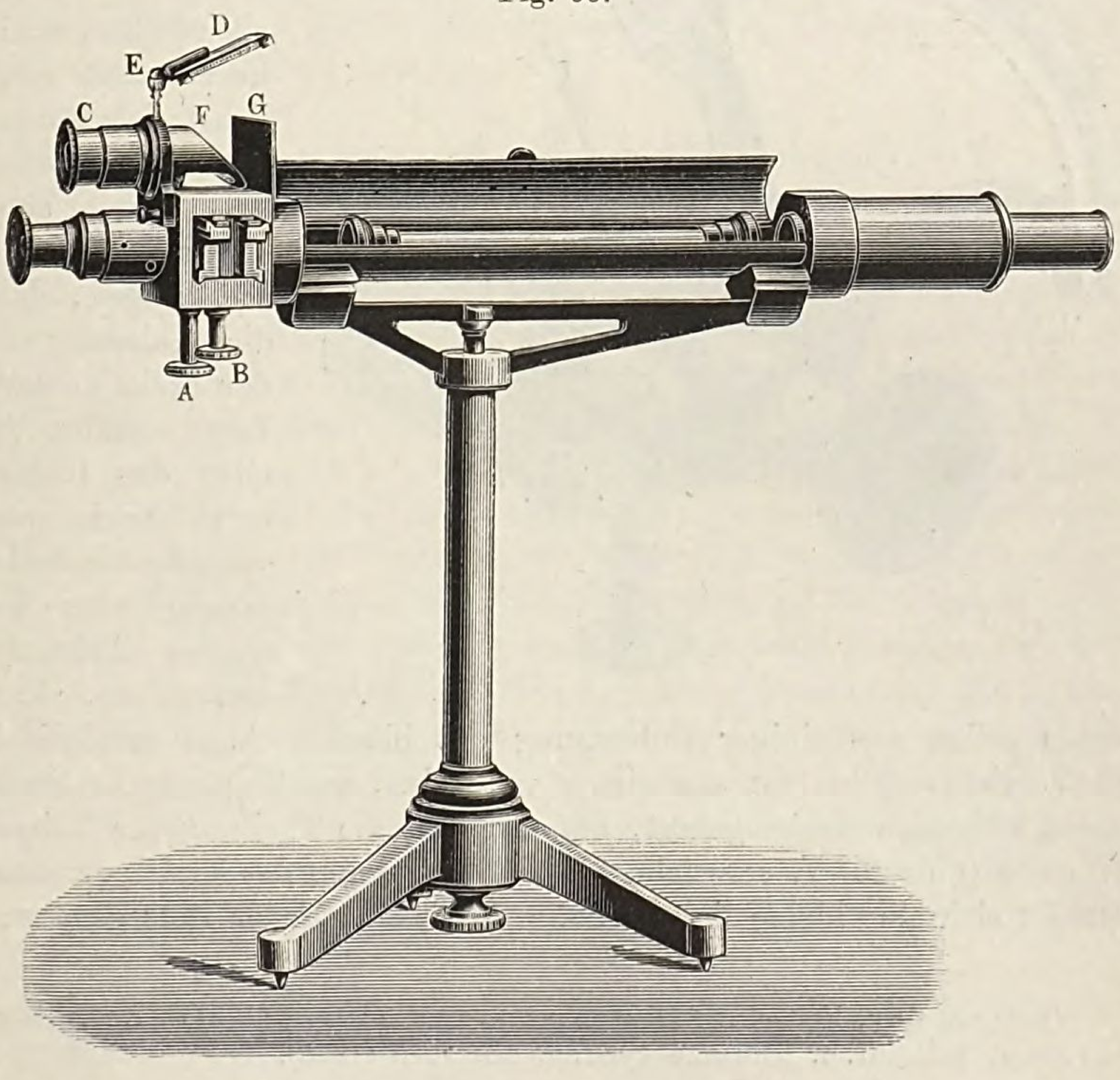
Fig. 54.



stange besitzt, in welche ein mittelst des Knopfes *A* drehbarer Trieb eingreift. Zum Ablesen der Scala und des Nonius dient die mit einem schief stehenden Spiegel *B* und einer Lupe versehene Röhre *C*.

134. Halbschattensaccharimeter mit doppelter Keilcompensation und dreitheiligem Gesichtsfelde (Schmidt-Haensch).

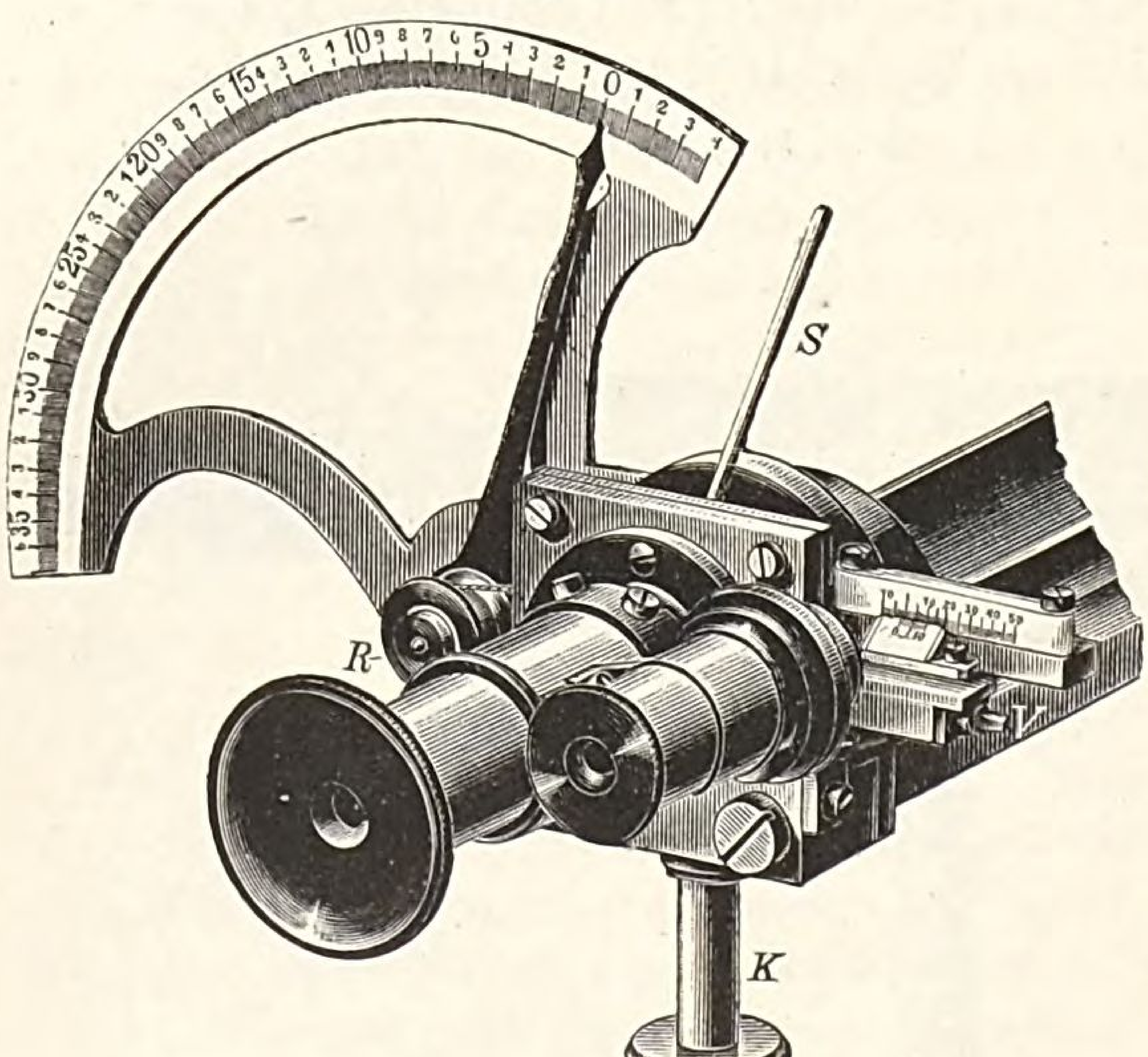
Fig. 55.



— Bei diesem in Fig. 55 (a. v. S.) abgebildeten Instrumente bewegt die schwarze Stellschraube *A* den Arbeitskeil, während die gelbe *B* den Controlkeil bewegt, so dass man durch die Lupe *C* die Arbeitsscala oben und die Controlscala unten sieht. Was die Scalenbeleuchtungsvorrichtung betrifft, so wird der Spiegel *D*, welcher in der Kugelfassung *E* beweglich sitzt, so gerichtet, dass er das von der Beobachtungslampe kommende Licht, das auch den Apparat beleuchtet, durch die auf der oberen Fläche mattirte Glasplatte *F* hindurch auf die Scalen wirft. Die kleine Blende *G* dient dazu, die Scalen vor Nebenlicht zu schützen.

135. Rübensaftsaccharimeter mit beschränkter, vergrösserter Scala [1]). — Dieses Instrument, dessen vorderer Theil in Fig. 56 dargestellt ist, hat die Firma Schmidt-Haensch nach einem Vorschlage Stammer's construirt. Dasselbe unterscheidet sich von den vorhergehenden Saccharimetern nur durch die beschränkte, von 0 bis 35° V. gehende Scala. Eine Ablesung höherer Grade ist nicht erforderlich, da das Instrument nur zur Bestimmung des Zuckers in den Rüben dient.

Fig. 56.



— Um die Ausführung der Polarisationen in solchen Fällen, wo in kurzer Zeit möglichst viele Rübensaftpolarisationen auszuführen sind, dadurch zu beschleunigen, dass die Ablesung an der Scala mittelst Lupe entfällt, besitzt das Instrument noch eine vergrösserte Scala, welche eine bequeme Ablesung von zehntel Procenten selbst aus einiger Entfernung mit blossem Auge ermöglicht. Die Vorrichtung besteht aus einem verticalen, am Keilcompensationskasten sitzenden Kreissegment, auf welchem die Theilung für Rübensäfte von 0 bis 35° V. verzeichnet ist. Im Centrum des Kreissegmentes befindet sich eine kleine Rolle *R*, die durch eine Feder stets gespannt

1) Stammer, Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. **37**, 474 (1887). Schmidt-Haensch, Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. **43**, 1040 (1893).

ist; diese Rolle ist durch ein Stahlkettchen mit dem beweglichen Keile verbunden, so dass, wenn der Keil durch den Knopf *K* hin und her bewegt wird, die Rolle *R* mit in Drehung versetzt wird, und dann der mit ihr fest verbundene lange Zeiger an der Theilung des Kreissegmentes entlang gleitet. Steht nun der Durchmesser der Rolle in einem bestimmten Verhältniss zu der Länge der zu verschiebenden Scala, so giebt die Kreistheilung auch genau die ganzen und zehntel Procente der Scala an.

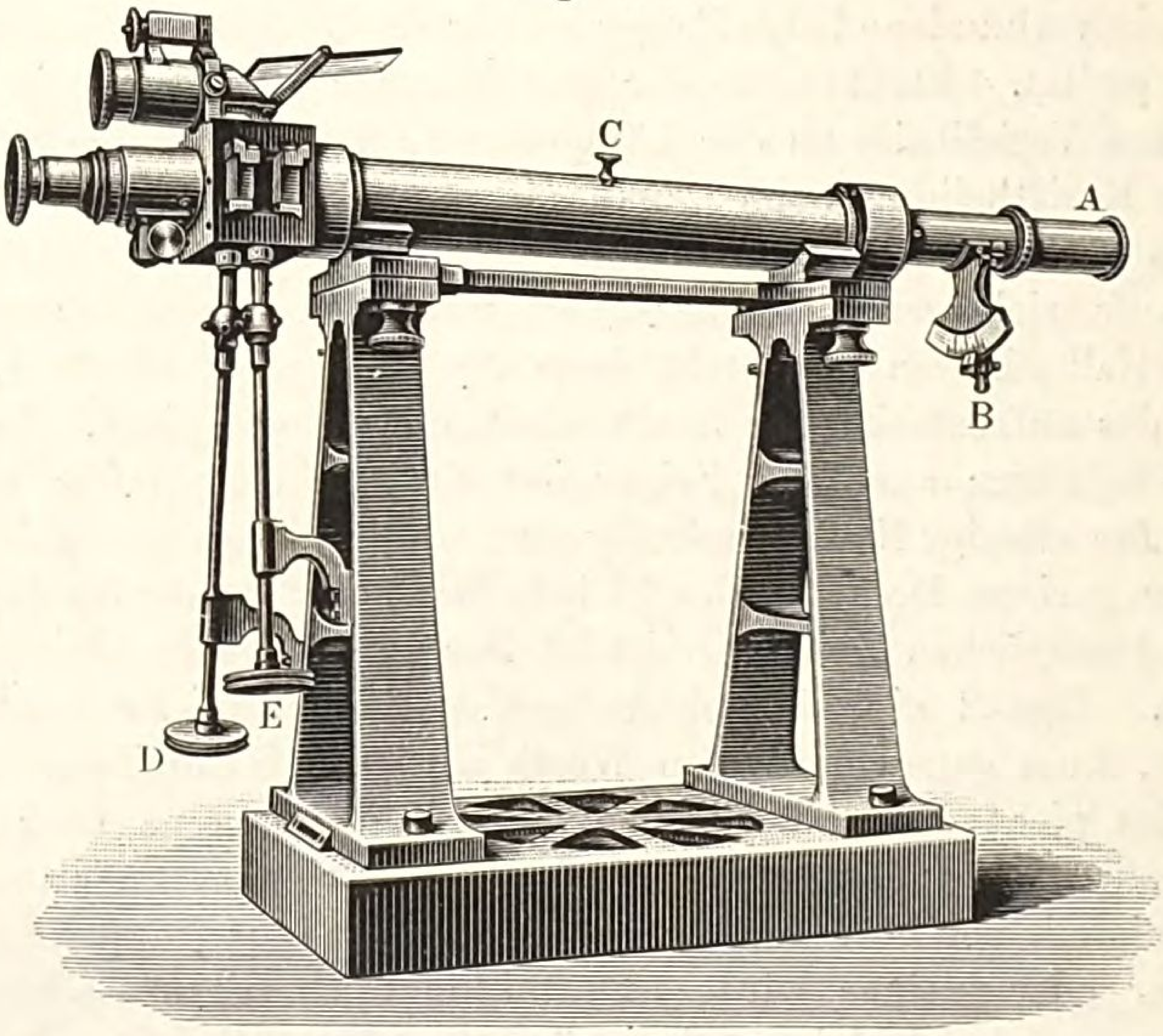
Behufs richtiger Justirung stellt man den Apparat genau auf gleichen Halbschatten ein; steht dann die Scala nicht auf Null, so ist mittelst des aufzusteckenden Schlüssels bei *V* zu corrigiren. In dieser Stellung soll nun auch der Zeiger der Kreistheilung genau auf Null stehen; eine etwaige Nachregulirung dieses Nullpunktes geschieht durch eine sehr geringe Drehung des kleinen Befestigungsknopfes der Kette an dem beweglichen Keile vermittelst des beigegebenen kleinen Stellstiftes *S*. Irgend eine Verschiebung des Keiles, in Procenten ausgedrückt, muss genau denselben Werth auf der Kreistheilung ergeben. Sollte dies nicht der Fall sein, so wird diese Differenz noch justirt, indem man die an der Rolle *R* befindliche kleine geränderte Mutter eine Wenigkeit vor oder zurück dreht, wodurch der Durchmesser von *R* grösser oder kleiner wird, und mithin auch die Ausschläge des Zeigers entsprechend kleiner oder grösser werden. Die ganze Justirung ist hin und wieder zu revidiren.

136. Halbschattensaccharimeter von Peters[1]). — Dieser in Fig. 57 (a. f. S.) abgebildete Apparat unterscheidet sich in der mechanischen Construction von den vorher beschriebenen in einigen Punkten, welche im Folgenden hervorgehoben werden mögen. Das Instrument ist ein Halbschattensaccharimeter mit Lippich'schem Polarisator und doppelter Keilcompensation und ruht auf zwei äusserst stabilen Füssen, wodurch ein Umstossen des Instrumentes verhindert wird. In der Hülse *A* befindet sich ein weites Glasrohr mit Deckgläschen, ähnlich einer Polarisationsröhre, welches mit verdünnter Kaliumbichromatlösung gefüllt werden kann. Der Zeiger bei *B* dient zur Verschiebung des einen der beiden Nicols des Lippich'schen Polarisators; die Scala ist hier nach unten gelegt, um oberhalb von der Polarisationslampe aus die Ventzke-Scala mittelst Spiegelreflexion beleuchten zu können. Der Zeiger bei *B* wird für gewöhnlich in eine feste Lage gebracht und kann nur mittelst eines passenden Schlüssels verstellt werden. Diese Veränderlichkeit des Halbschattens ist aber für die technischen Apparate ganz nutzlos und kann sehr leicht zu argen Fehlern Anlass geben; denn so oft man den Zeiger *B* verstellt, muss man auch den Analysator wieder

[1]) Peters (Berlin NW, Thurmstr. 4), Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. **44**, 221 (1894).

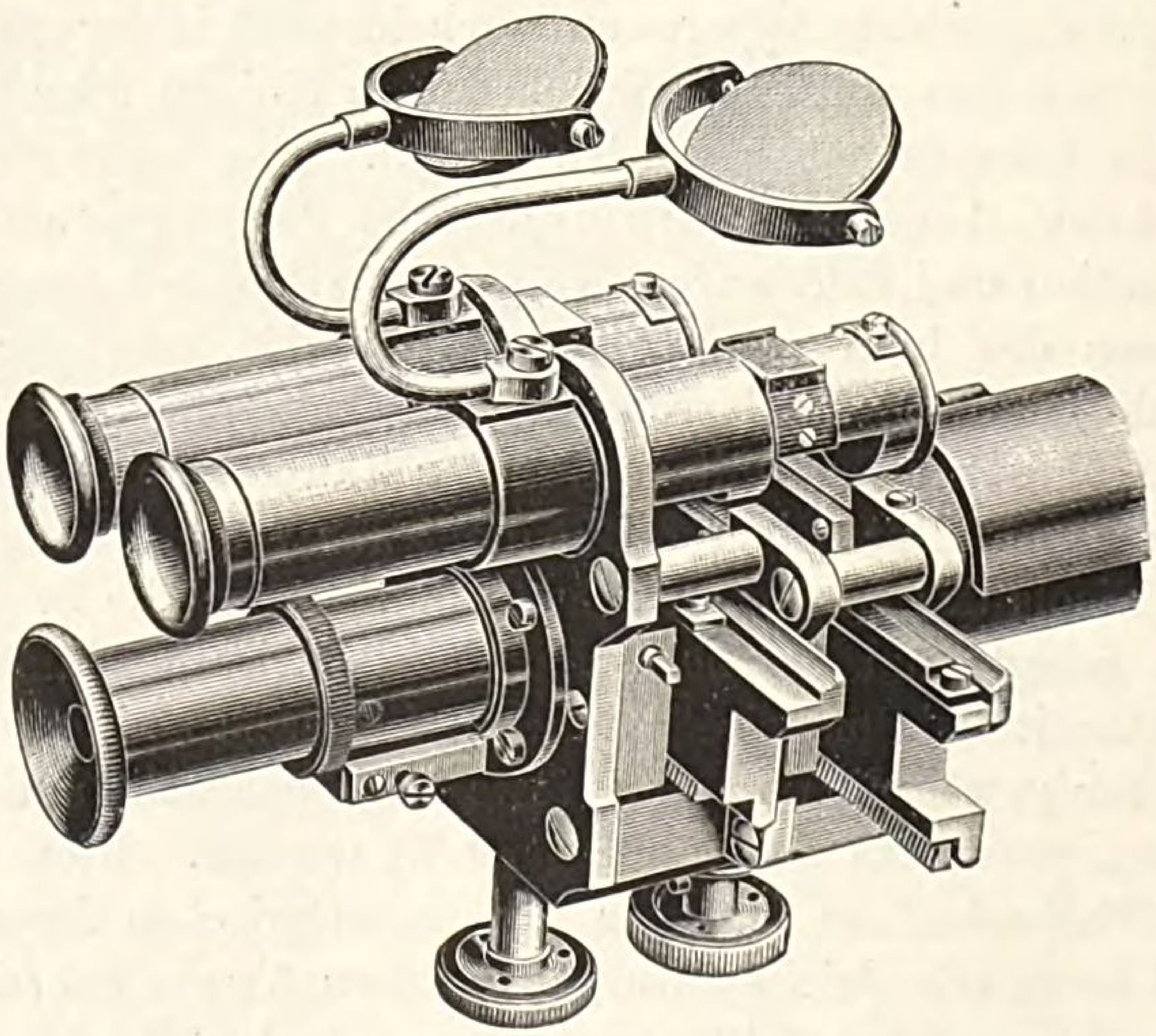
erst bis zur gleichen Helligkeit beider Gesichtsfeldhälften nachdrehen; die technischen Saccharimeter müssen unbedingt einen festen Halb-

Fig. 57.



schatten haben. Der Apparat trägt ferner bei *C* keinen Deckel, sondern der Verschluss wird nach Einlegen der Beobachtungsröhre durch eine

Fig. 58.

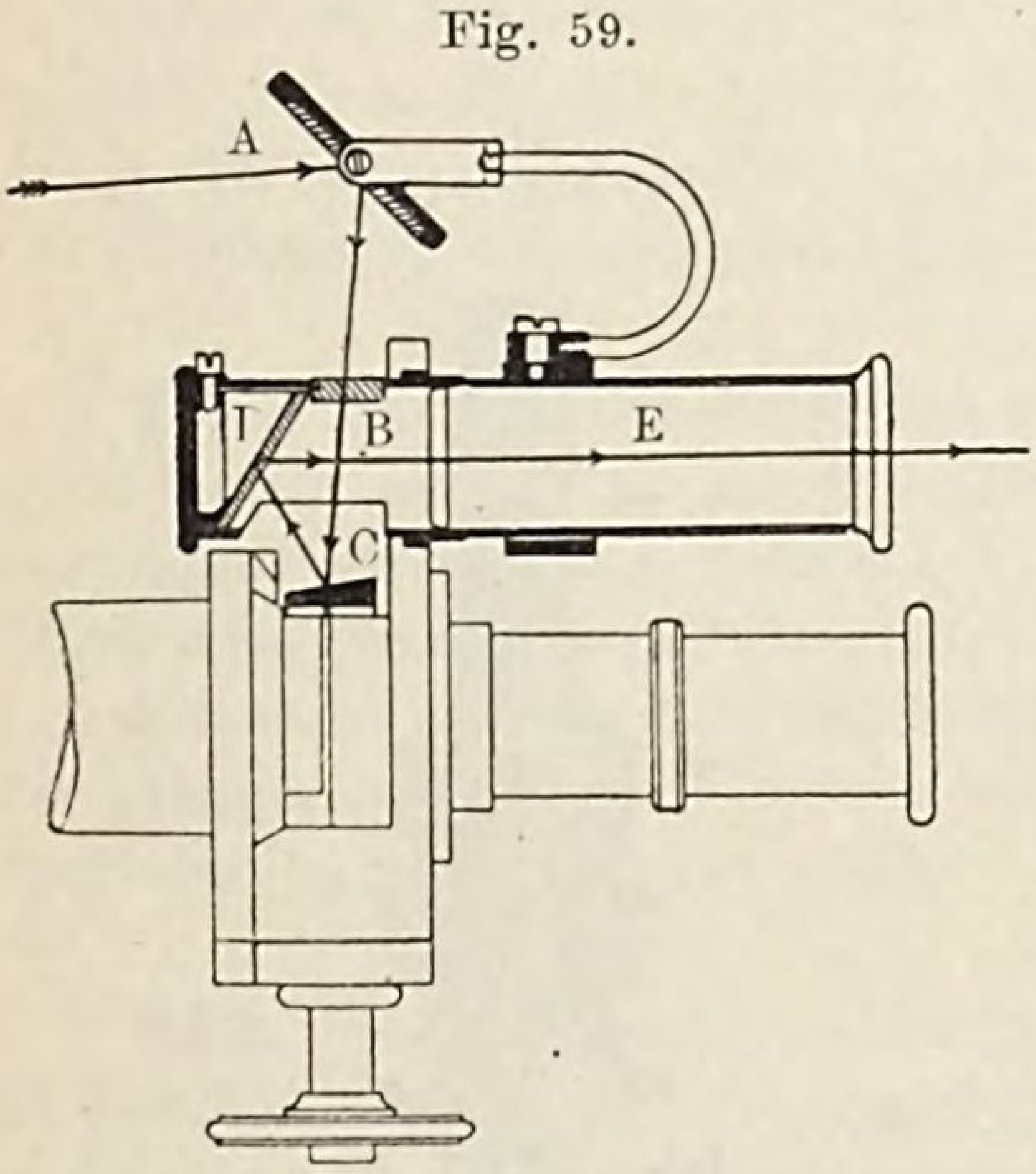


drehbare, zur Hälfte offene Hülse bewirkt. Die Einstellungsschrauben sind mittelst Universalgelenkübertragung so nahe an den Tisch geführt, auf welchem der Apparat steht, dass die Einstellung geschehen kann,

ohne dass der Arm hoch gehoben zu werden braucht. Schraube *D*, welche die Rechtsscala bewegt, ist etwas tiefer gelegt als *E* für die Linksscala, um Verwechslungen beider Scalen auszuschliessen.

137. Halbschattensaccharimeter von Josef-Jan Frič[1]. — Dieser mit doppelter Keilcompensation versehene Apparat, dessen vorderer Theil in Fig. 58 abgebildet ist, unterscheidet sich von der sonst üblichen Construction der Instrumente dadurch, dass jede der beiden Scalen durch eine besondere Lupe abgelesen wird, und durch eine neue vorzügliche Scalenbeleuchtungsvorrichtung, deren Details aus der schematischen Fig. 59 ersichtlich sind. Das von der Beobachtungslampe kommende Licht wird von dem beweglichen Spiegel *A* reflectirt und fällt durch die Milchglasplatte *B* auf die Metallscala *C*, deren glänzende Oberfläche gegen den Spiegel *D* so geneigt ist, dass das auf dieselbe fallende Licht direct in die Richtung der optischen Axe der Lupe *E* reflectirt wird. Die so beleuchtete Metallscala *C* erscheint wegen der diffus leuchtenden Milchglasplatte *B* ebenso deutlich wie die alten Elfenbeinscalen. Die linke mit schwarzer Fassung versehene Lupe liest die Arbeitsscala, die rechte mit rother Fassung die Controlscala ab. Ausserdem erscheint die Controlscala in röthlichem Lichte, da beim Controlkeil die Milchglasplatte *B* durch eine rothe Glasplatte ersetzt ist, so dass Verwechslungen bei der Ablesung ausgeschlossen sind.

Fig. 59.



c) Beleuchtungslampen.

1. Lampen für weisses Licht[2].

138. Schmidt-Haensch'sche Beobachtungslampe für Gas. — Auf die Gleichmässigkeit der Beleuchtung ist kein so besonderes Gewicht zu legen, wofern man nur nach §. 96 und §. 129 für einen correcten Strahlengang durch den Apparat sorgt. Aenderungen in der Intensität der Beleuchtung ändern dann in keiner

[1] Josef-Jan Frič (Prag), Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie, V. Heft (1895). — [2] Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

Weise den Nullpunkt, und es ist auch gleichgültig, ob man mit Flachbrennern oder Rundbrennern arbeitet. Eine in ihrer Form sehr handliche Lampe ist die in Fig. 60 abgebildete Beobachtungslampe für Gas mit Triplexflachbrenner, Metallcylinder und Reflector. Da die Gas- und Petroleumlampen gewöhnlich noch immer mit einer sogenannten Condensationslinse versehen werden, die aber in Wirklichkeit gar keine Bedeutung hat [1]), so fordere man beim Bezug von Lampen stets, dass an die Stelle dieser Linse eine Glasscheibe eingelegt werde.

Fig. 60.

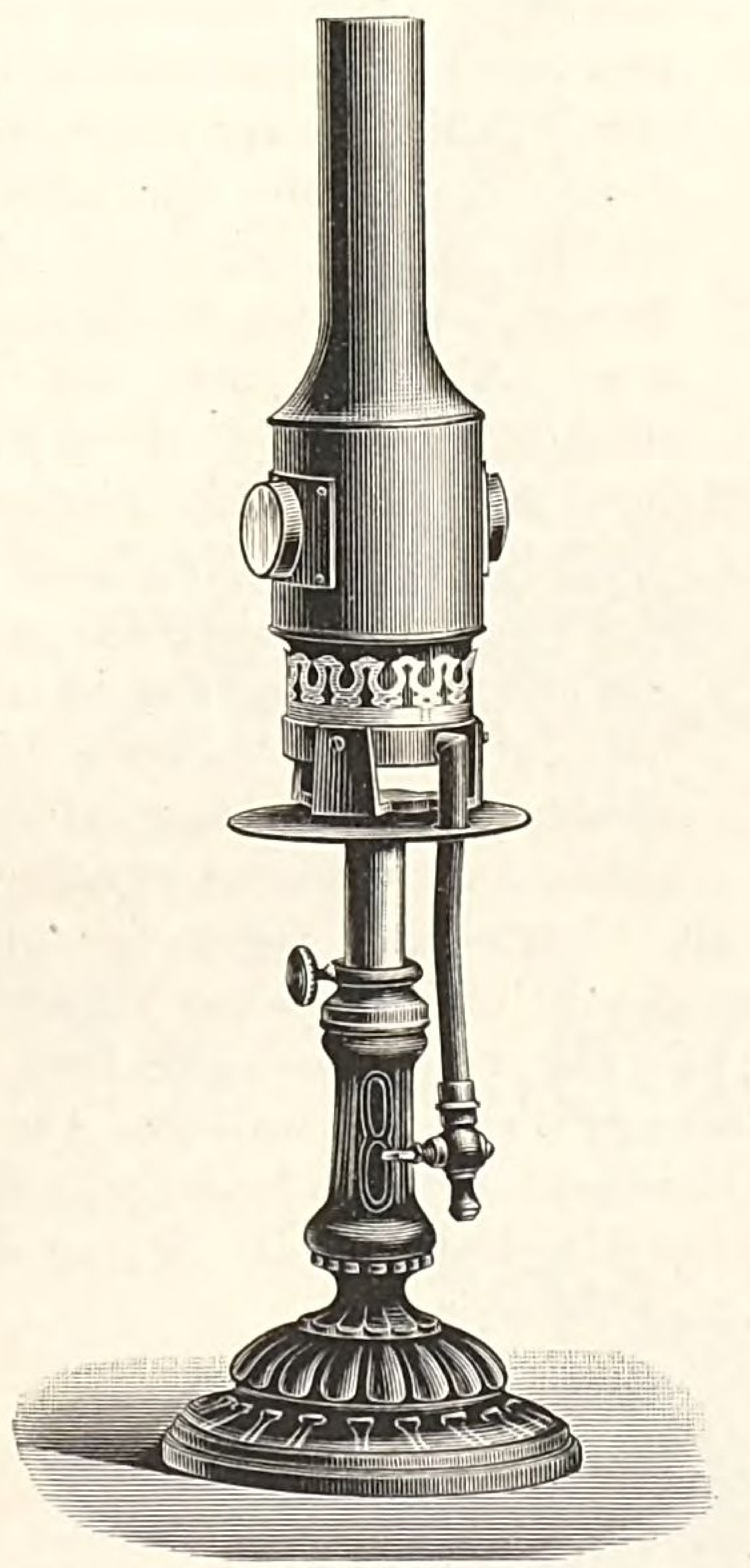
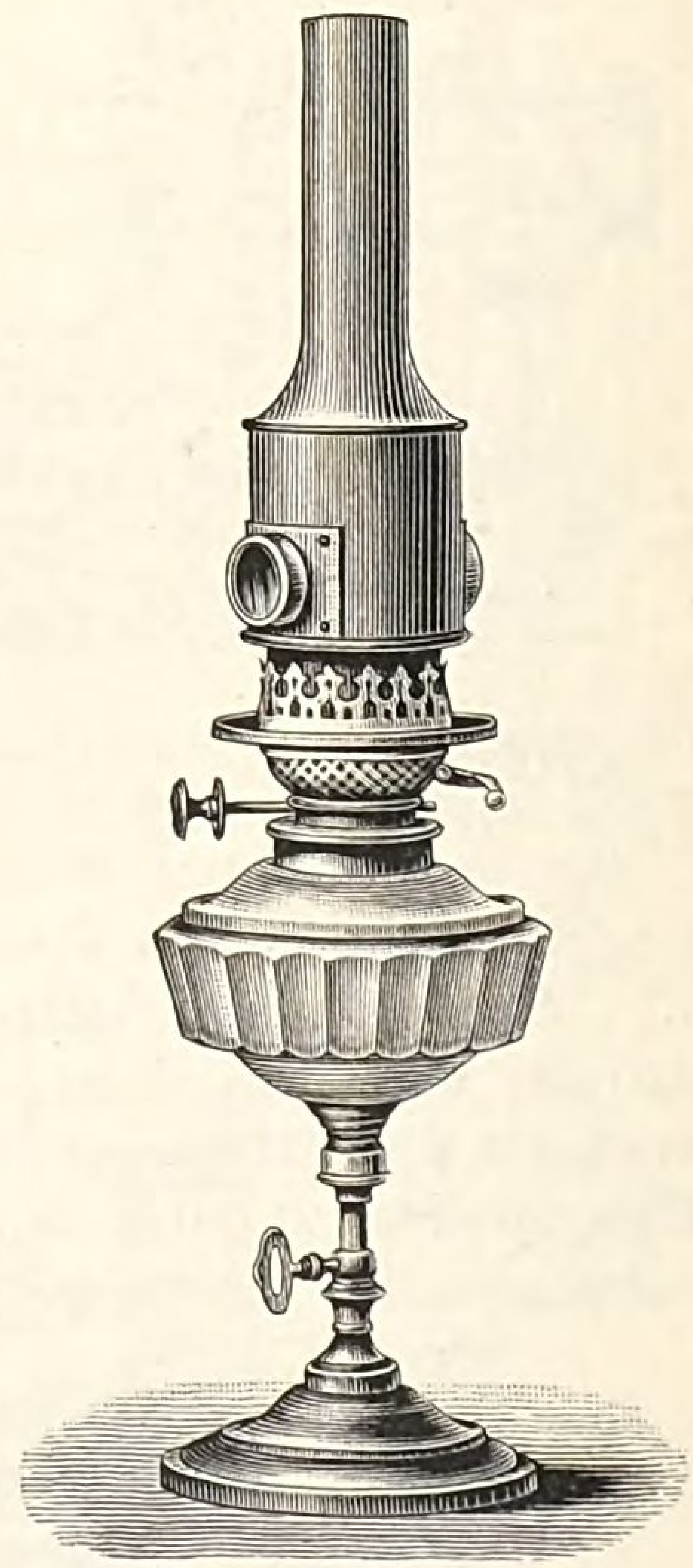


Fig. 61.



139. Hinks'sche Lampe für Petroleum. — Für Petroleumlicht bewährt sich sehr gut die in Fig. 61 abgebildete Hinks'sche Duplexlampe mit Metallcylinder. Es ist darauf zu achten, dass vor dem Anzünden der Lampe die zum Auslöschen dienenden Klappen mittelst des an der äusseren Seite des Brenners befindlichen Hebels gehörig zurückgeschlagen werden, damit der brennende Theil des Dochtes vollständig frei gelegt ist.

[1]) Die Linse verstärkt durchaus nicht die Intensität der Beleuchtung und macht stets den Strahlengang incorrect.

140. Lampe mit Auer'schem Gasglühlicht. — Dieselbe ist wegen ihrer grossen Helligkeit zur Beleuchtung von Saccharimetern sehr zu empfehlen. Man umgiebt zu diesem Zwecke den mit einem gewöhnlichen Glascylinder versehenen Auerbrenner mit einer weiten Asbest- oder Porcellanumhüllung, die an passender Stelle eine genügend grosse Oeffnung zum Durchtritt der Strahlen besitzt. Natürlich richtet man den Apparat auf den hellsten Theil des Glühkörpers. Es ist gar nicht nöthig, mattirte Glascylinder zu verwenden, denn bei richtiger Entfernung der Lampe (§. 129) stören die Maschen des Glühstrumpfes nicht im geringsten, da ja das von der Beleuchtungslinse des Apparates entworfene Bild des Glühkörpers am Analysatordiaphragma liegt.

141. Beobachtungslampe für elektrisches Licht. — Dieselbe besteht aus einem mit den nöthigen Anschlussdrähten versehenen Stativ, auf welches in verticaler Richtung eine sehr intensiv leuchtende Glühlampe (von etwa 50 Hefnerlicht bei 100 bis 110 Volt Spannung) aufgeschraubt ist. Der die Birne umschliessende Metallcylinder ist an der geeigneten Stelle mit einer Oeffnung versehen, welche den besten Theil des Lichtes austreten lässt.

142. Zirkonlicht. — Das bei Weitem intensivste weisse Licht ist das Zirkonlicht. Zur Erzeugung desselben dient ein mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeister Linnemann'scher Brenner [1]), dessen heissester Theil auf ein Zirkonplättchen in Platinfassung gerichtet ist. Statt der Zirkonplatten lassen sich auch Zirkoncylinder [2]) verwenden. Am vortheilhaftesten ist es, den Brenner in ein grösseres Gehäuse aus Eisenblech zu setzen, das in passender Weise mit Fenstern, einer Thür und einem schrägen Schornstein versehen ist. — Sehr zu empfehlen sind auch die mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeisten und sehr billigen Kalklichtbrenner [3]).

2. Lampen für homogenes gelbes Licht.

143. Einfache Gasnatriumlampe [4]). — Um eine Natriumflamme von längerer Dauer zu erhalten, kann die in Fig. 62 (a. f. S.) gezeichnete Lampe benutzt werden, die aus einem vertical verstellbaren Bunsen'schen Brenner besteht, über welchem sich ein mit Ausschnitt versehener Blechkamin befindet. Die Ausströmungsöffnung *s* des Gases ist seitlich angebracht, damit sie nicht durch die aus der Flamme herabfallenden

[1]) Linnemann, Ueber ein neues Leuchtgas-Sauerstoffgebläse und das Zirkonlicht, Wiener Sitzungsberichte II, 92, 1248 (1885). — [2]) Bezugsquelle: M. Wolz in Bonn. — [3]) Bezugsquelle: Meckel, Berlin NO, Kaiserstr. 32. — [4]) Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

Salzstückchen verstopft werden kann. Der Blechkamin lässt sich mittelst der Schraube *h* in geeigneter Höhe festklemmen. An der drehbaren Säule *p* ist horizontal eine kleine Stange angebracht, die am Ende ein Bündel feiner Platindrähte trägt. Dieselben sind so gebogen, dass sie einen spitzen kleinen Löffel bilden. Füllt man die Höhlung mit gut getrocknetem Kochsalz und rückt den Löffel an den vorderen Rand der Flamme, so

Fig. 63.

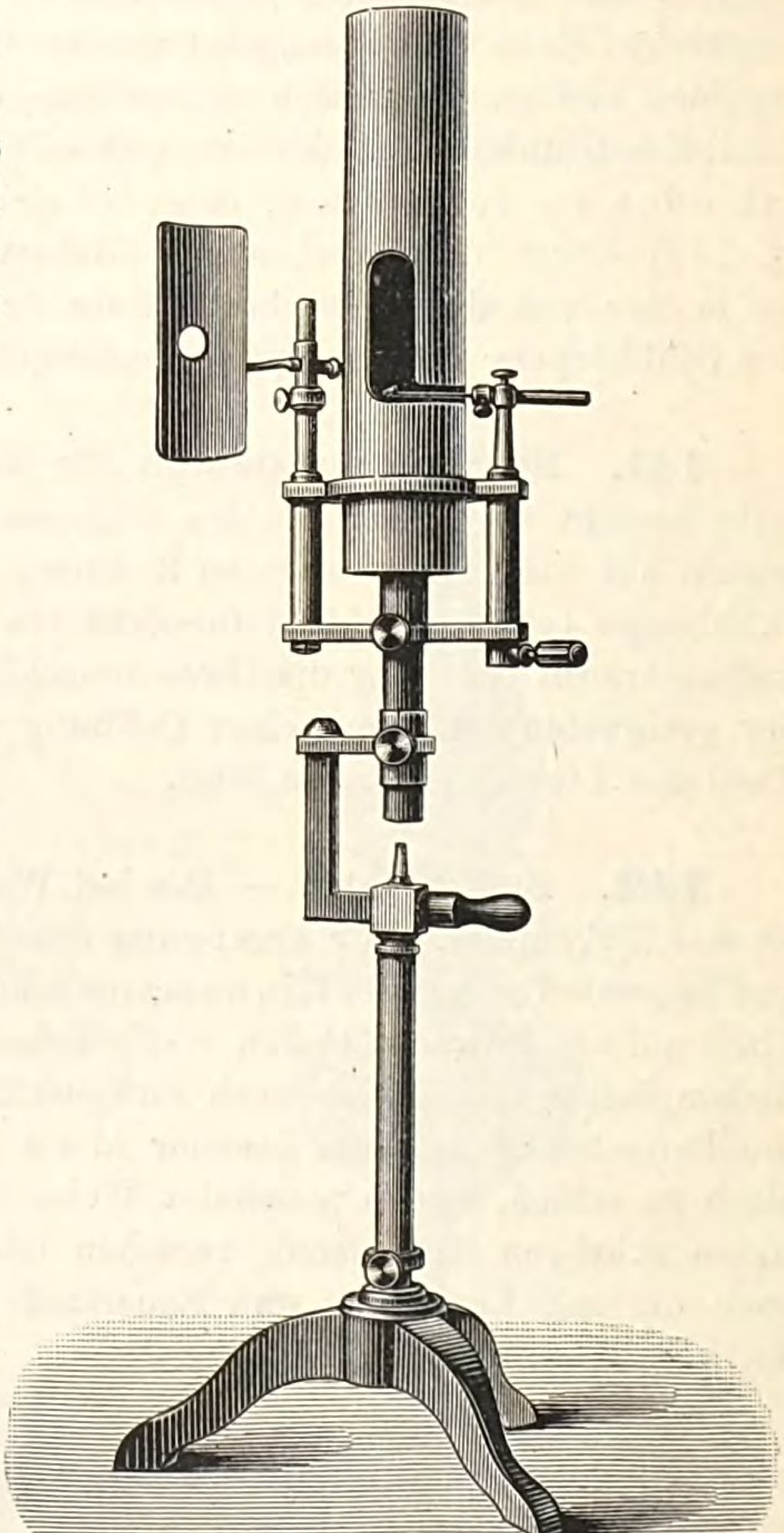
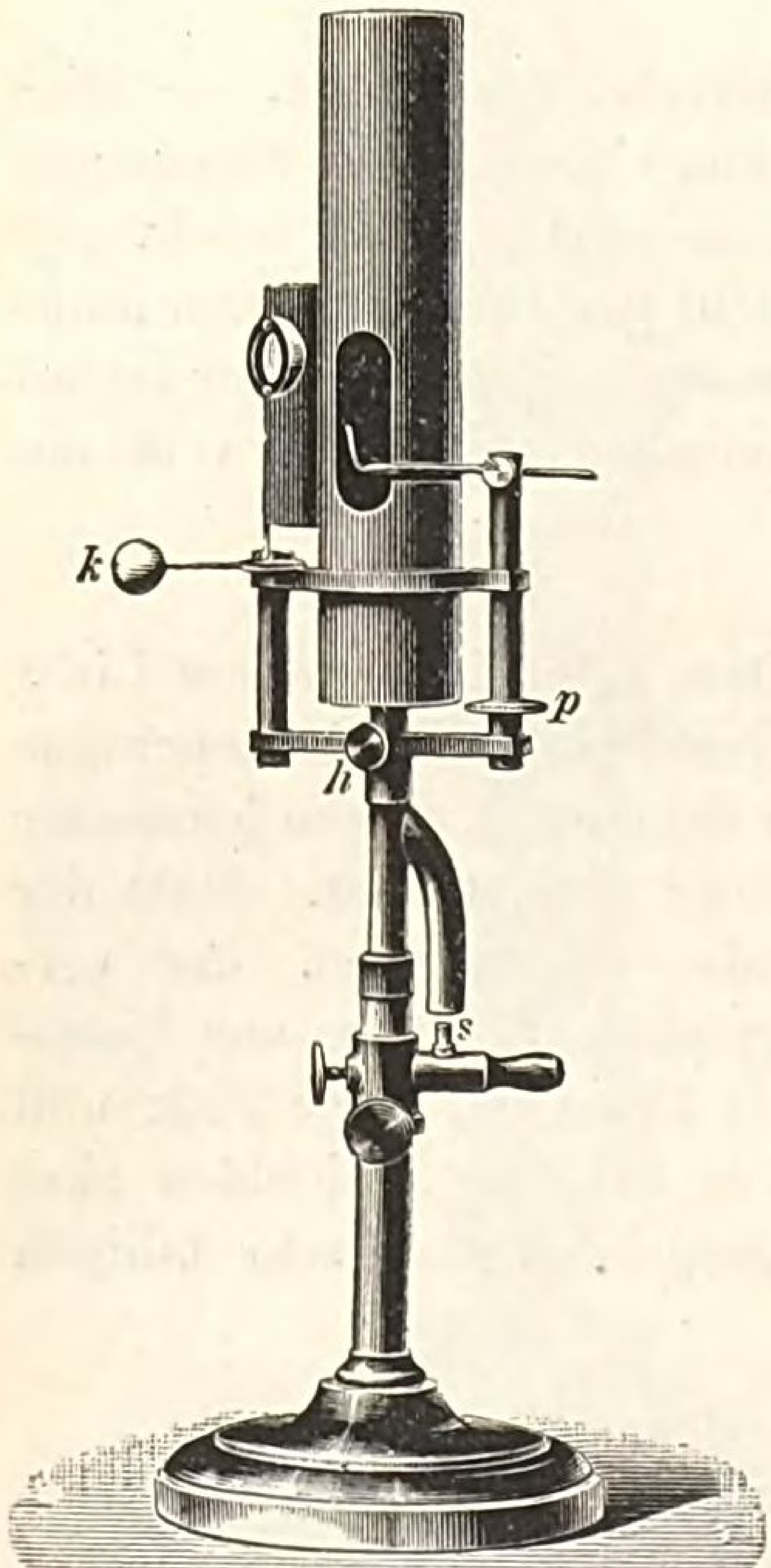


Fig. 62.



zieht sich das geschmolzene Salz in die Spitze empor und erzeugt bei der Verdampfung eine intensive gelbe Färbung. Durch Vorschieben der mit einer Oeffnung versehenen Blechthür *k* lässt man nur den hellsten Theil des Lichtes austreten.

Eine zweite, der ersten sehr ähnlich gebaute Natriumlampe ist in Fig. 63 abgebildet, deren Anwendung sich von selbst ergiebt. — Statt des Kochsalzes lässt sich bei diesen Lampen auch calcinirte Soda anwenden; die Verflüchtigung der letzteren geht langsamer vor sich, allein die Lichtstärke ist geringer.

144. Přibram'sche Natriumlampe[1]. — Will man sehr lange Zeit bei constanter Beleuchtung arbeiten, so erweist sich die in Fig. 64 u. 65 abgebildete Přibram'sche Lampe als brauchbar. Das bei *a* eingeführte Gas strömt durch die Düsenöffnungen bei *b* aus, mengt sich in dem Brenneraufsatze *c* mit der bei *d* einströmenden Luft, deren Zufuhr mittelst des Griffes *k* durch Drehung einer durchlochten

Fig. 64.

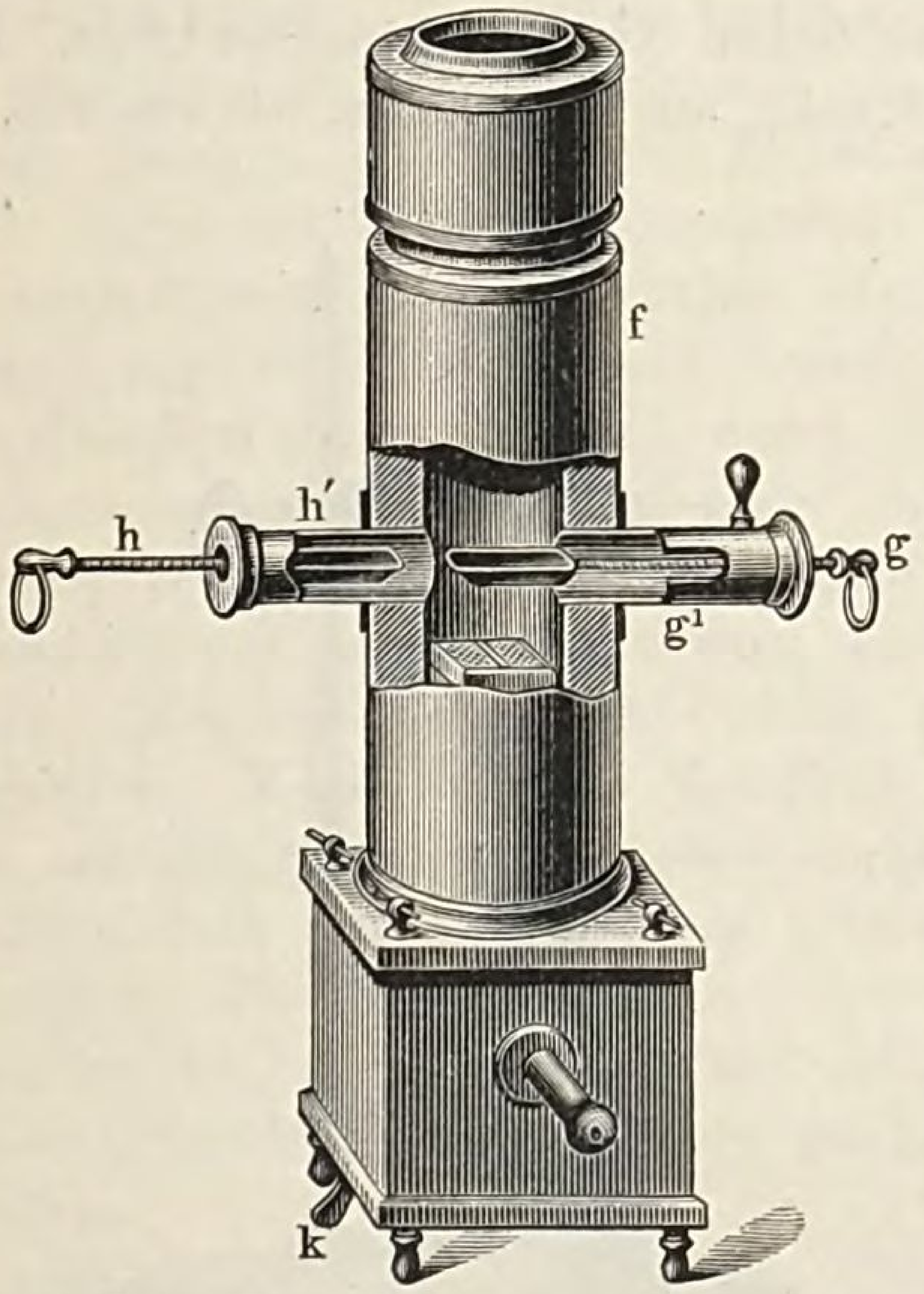
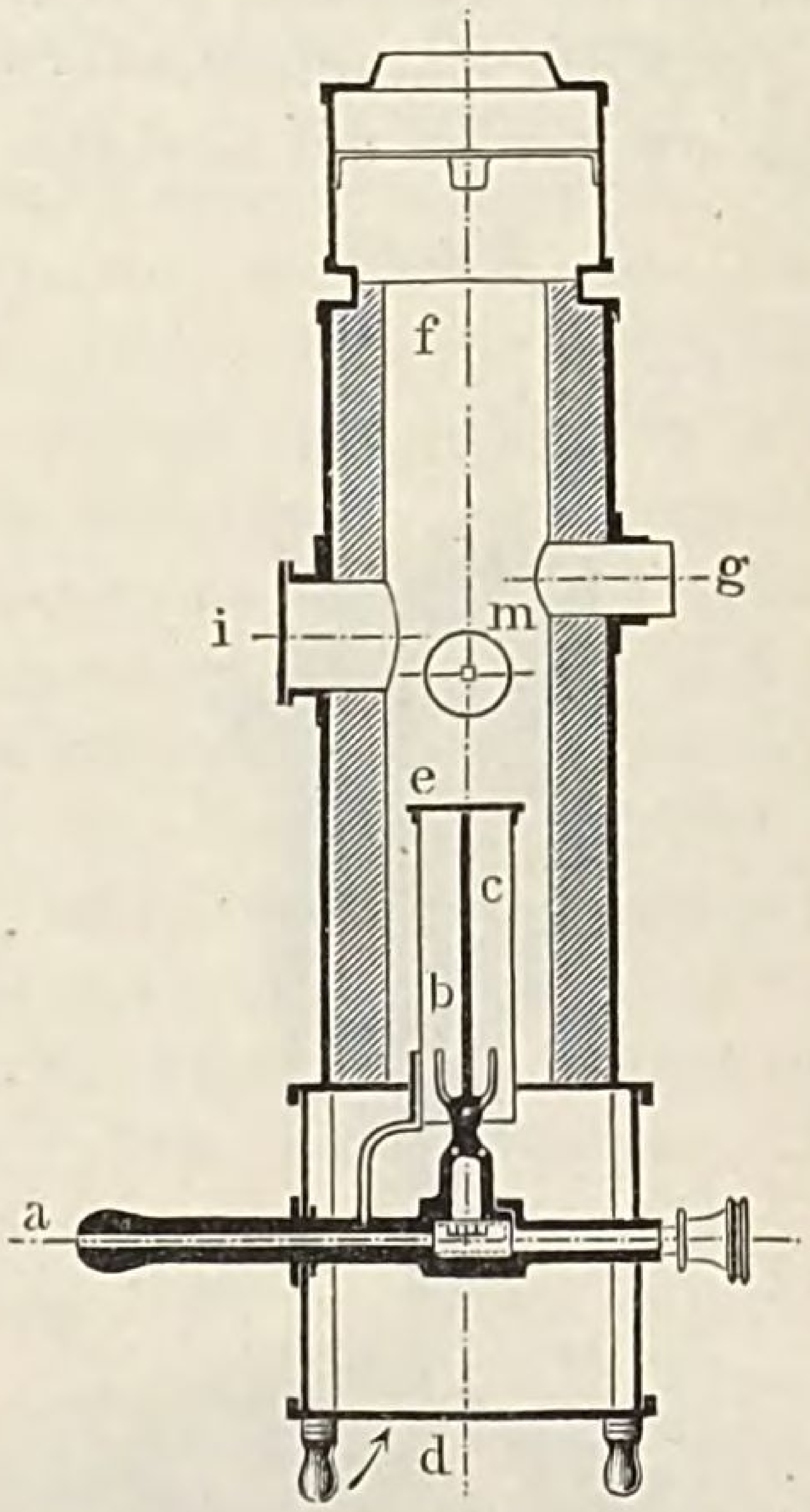


Fig. 65.



Scheibe regulirt werden kann, und wird bei *e*, wo sich ein Drahtnetz befindet, entzündet. Der mit Asbest ausgekleidete Mantelaufsatz *f* trägt vier Tubulaturen, durch deren eine *m* die Lichtstrahlen zum Polarisationsapparat dringen, während eine zweite *i* mit einer Klappe versehen ist und das Entzünden und die Beobachtung der Flamme ermöglicht. Bei *g* und *h* können zwei Platinschiffchen, die mit geschmolzenem Natriumchlorid beschickt werden, in die Flamme eingeführt werden.

145. Landolt'sche Natriumlampe[2]. — Ein bedeutend intensiveres Natriumlicht als mit den bisher besprochenen Lampen lässt sich mit der in Fig. 66 (a. f. S.) wiedergegebenen Lampe erreichen. Ein Muencke'scher Brenner *A*[3] (Bunsen'sche Lampe mit aufgesetztem

[1]) Přibram, Ueber einen neuen Brenner für Natriumlicht, Zeitschr. f. analytische Chemie **34**, 166 (1895). Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4. — [2]) Landolt, Natriumlampe für Polarisationsapparate, Zeitschr. f. Instr. **4**, 390 (1884). Bezugsquelle: Dr. Muencke, Berlin NW, Luisenstr. 58. — [3]) Muencke, Zeitschr. f. Instr. **2**, 35 (1882).

kegelförmigem Drahtnetz und so starker Luftzuführung, dass der innere dunkle Kegel der Flamme verschwindet) ist auf ein eisernes Stativ gestellt, dessen Stange den viereckig gestalteten, aus Eisenblech hergestellten Schornstein *B* trägt. Die vordere Seite des letzteren besitzt eine runde Oeffnung, vor welcher sich der mit drei Löchern von 20, 15 und 10 mm Durchmesser versehene Messingschieber *C* leicht bewegen lässt. Auf den mit vier Kerben versehenen Rand des cylindrischen Kamins der Gaslampe *A* sind zwei Nickeldrähte *D* gelegt, deren jeder in der Mitte ein aufgerolltes Stück feinen Nickeldrahtnetzes trägt. Die Maschen werden mit Kochsalz getränkt; am einfachsten, wie aus Fig. 67

Fig. 66.

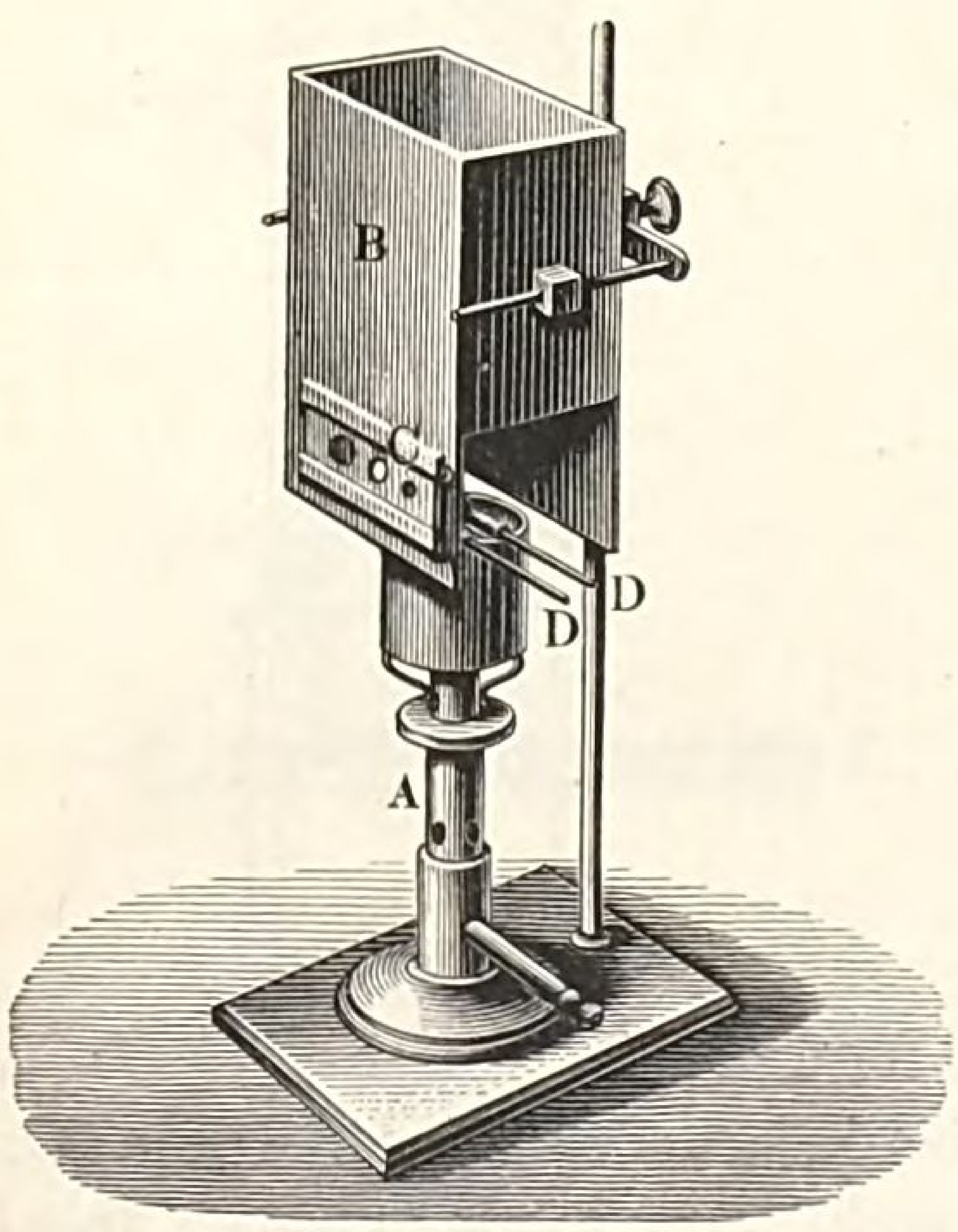
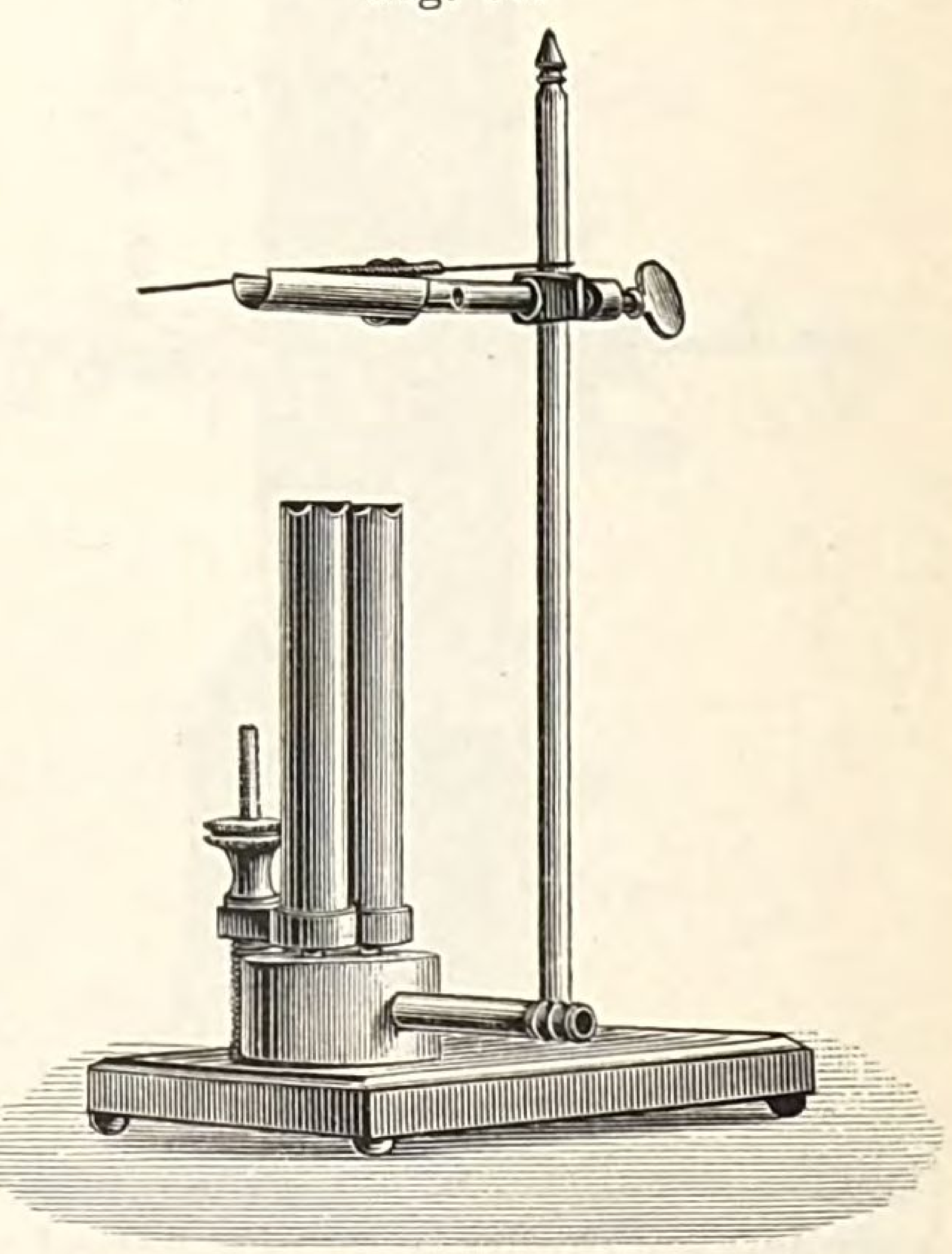


Fig. 67.



ersichtlich ist, durch Einlegen in ein rinnenförmig gebogenes Stück Nickelblech, auf welchem man mit Hülfe zweier Terquem'scher Brenner [1]) das Salz vorher geschmolzen hatte. Indem der Kamin des Muencke'schen Brenners tief geschoben wird, so dass die Kochsalzcylinder sich nahe über dem Drahtnetzkegel des letzteren befinden, tritt auf der Vorder- und Rückseite der Flamme intensive Färbung auf.

Benutzt man statt des Kochsalzes nach dem Vorschlage von Fleischl v. Marxow [2]) getrocknetes Bromnatrium, so erhält man eine noch erheblich grössere Lichtstärke; jedoch verdampft das Bromnatrium sehr viel rascher als das Chlornatrium, und es treten zudem noch aus der Flamme Bromdämpfe aus. Man muss daher beim Arbeiten mit Bromnatrium unbedingt den Brenner unter einen gut ziehenden Abzug

[1]) Terquem, Wied. Ann., Beiblätter 4, 612 (1880). — [2]) Fleischl v. Marxow, Wied. Ann. 38, 675 (1889).

stellen, da anderenfalls die Bromdämpfe den Polarisationsapparat total ruiniren würden.

146. Intensivnatronbrenner [1]). — Eine ausserordentlich hohe Leuchtkraft entwickeln die von du Bois [2]) angegebenen Stifte aus Natriumbicarbonat, Natriumbromid und Tragant, welche im Linnemann'schen Sauerstoffgebläse [3]) verbrannt werden. Da diese Stifte auch Bromdämpfe erzeugen, so muss für einen guten Abzug derselben gesorgt werden. Ausserdem bedingt die gesteigerte Leuchtkraft einen so bedeutenden Materialverbrauch, dass etwa 4 mm dicke und 14 cm lange Stangen in etwa zehn Minuten vollständig verdampfen. Will man daher mit diesen Natronstiften arbeiten, so bedarf man schon nothwendigerweise eines Gehülfen oder eines Uhrwerkes zur beständigen Regulirung der Stifte. Diese Uebelstände werden aber vermieden, wenn man nach Gumlich [4]) etwa 6 mm dicke und 15 cm lange gegossene Stangen aus geschmolzener Soda im Linnemann'schen Sauerstoffgebläse verflüchtigt. Es treten keine störenden Dämpfe auf, und die Sodastifte verbrennen so langsam, dass es während einer Zeit von etwa sieben Minuten meist nicht nöthig ist, die Stellung des Stiftes zu reguliren. Wenn auch die Helligkeit der du Bois'schen Natronstifte von der Helligkeit der Sodastangen nicht ganz erreicht wird, so wird letztere doch für die meisten polarimetrischen Zwecke vollkommen genügen. Da überdies das Arbeiten mit dem Sodabrenner ein sehr sauberes ist, so kann das Verflüchtigen gegossener Sodastangen im Sauerstoffgebläse zur Erzeugung von Natriumlicht nur warm empfohlen werden.

3. Reinigung des Natriumlichtes. Optischer Schwerpunkt.

147. Lippich'sches Natriumlichtfilter [5]). — Bei den folgenden Betrachtungen wollen wir, um einen bestimmten Apparat vor Augen zu haben, stets voraussetzen, dass der Drehungswinkel mit einem Lippich'schen Halbschatten-Polarisationsapparat mit zweitheiligem oder dreitheiligem Gesichtsfelde ermittelt werde. Da die folgenden Paragraphen zugleich auch die Vergleichbarkeit polarimetrischer Messungen behandeln werden, so sei noch im Voraus bemerkt, dass betreffs dieses Punktes die Darstellung keine erschöpfende sein kann, einestheils weil dies die diesem Buche gezogenen Grenzen nicht gestatten, anderentheils weil es meist nicht möglich wäre, die theoretischen Erörterungen durch vorhandene experimentelle Daten zu verificiren.

[1]) Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4. — [2]) Du Bois, Zeitschr. f. Instr. 12, 165 (1892). — [3]) Linnemann, Wien. Sitzungsber. II, 92, 1248 (1885). — [4]) Gumlich, Zeitschr. f. Instr. 16, 111 (1896). — [5]) Lippich, Zeitschr. f. Instr. 12, 340 (1892).

Gegeben sei eine die Polarisationsebene drehende Substanz, die unter ganz constanten Versuchsbedingungen gehalten werde. Sie wird dann das Licht jeder Wellenlänge um einen ganz bestimmten, nur von der Wellenlänge abhängenden Winkel drehen. Dem vollkommen homogenen Licht von der Wellenlänge λ möge nun die Drehung β entsprechen. Jetzt denke man sich den Apparat mit gemischtem Licht beleuchtet, das aus Licht von der Wellenlänge λ_1 und Licht von der Wellenlänge λ_2 besteht. Es sei λ_1 kleiner als λ und λ_2 grösser als λ, jedoch mögen im Spectrum λ_1 und λ_2 so nahe an einander liegen, dass das Auge zwischen den beiden Lichtarten keine Färbungsdifferenz zu erkennen vermag. Man wird dann für dieses gemischte Licht trotz der nunmehr auftretenden Rotationsdispersion den Drehungswinkel β_1 der Substanz ebenso genau bestimmen können, als wenn der Apparat mit ganz homogenem Licht beleuchtet werden würde. Den nämlichen Drehungswinkel β_1 wird man aber auch erhalten können, wenn man als Lichtquelle vollkommen homogenes Licht von einer gewissen Wellenlänge λ_3 verwendet. Man sagt daher, λ_3 ist für polarimetrische Messungen der optische Schwerpunkt des gemischten Lichtes von den Wellenlängen λ_1 und λ_2, d. h. arbeitet man mit diesem gemischten Lichte, so bekommt man Drehungen, die in Wirklichkeit der Wellenlänge λ_3 entsprechen. Da nun alle polarimetrischen Messungen schliesslich auf Helligkeitsvergleichungen hinauslaufen, so erkennt man ohne Weiteres, dass der optische Schwerpunkt λ_3 nicht nur von den Wellenlängen λ_1 und λ_2, sondern auch von den Intensitäten der beiden homogenen Lichtcomponenten abhängen wird. Für ein bestimmtes Helligkeitsverhältniss der beiden Componenten wird z. B. $\lambda_3 = \lambda$ und somit $\beta_1 = \beta$ sein; nimmt dann nur die Helligkeit der Componente λ_1 zu, so wird der optische Schwerpunkt λ_3 von λ aus sich λ_1 nähern. Es lässt sich nun beweisen, dass der optische Schwerpunkt λ_3 einzig und allein abhängig ist von den Wellenlängen und dem Helligkeitsverhältniss der beiden homogenen Componenten in der Lichtquelle, nicht aber von der Rotationsdispersion der verschiedenen untersuchten Substanzen und von der Grösse des Drehungswinkels und des gewählten Halbschattens, falls die Drehungen mit dem Lippich'schen Apparate ermittelt werden und die Absorption der drehenden Substanz für beide Componenten relativ die gleiche ist. Man muss also bei der Untersuchung besonders gefärbter Substanzen wieder Acht geben, ob die letzte Bedingung auch erfüllt ist; im Folgenden soll stets vollkommen gleiche Absorption vorausgesetzt werden.

Gehen wir jetzt zu dem allgemeinen Fall über, d. h. nehmen wir an, die benutzte Lichtquelle sendet Licht beliebig vieler Wellenlängen aus, so wird auch diesem Licht für polarimetrische Messungen ein bestimmter optischer Schwerpunkt zukommen, so lange noch das

Gesichtsfeld bei Einstellung auf die optische Gleichgewichtslage bei zwischengeschalteter drehender Substanz die gleiche Färbung für das Auge besitzt wie in der Nullpunktsstellung. Ist dies nicht mehr der Fall, so hängt der optische Schwerpunkt vom Farbensinn des Beobachters ab, und die Einstellungen werden mit zunehmender Färbungsdifferenz immer ungenauer. Bei gleich bleibender Färbung lässt sich nun wiederum zeigen, dass der optische Schwerpunkt der Lichtquelle einzig und allein von der relativen Helligkeitsvertheilung im Spectrum der Lichtquelle abhängig ist, falls die Absorption der drehenden Substanz für alle Wellenlängen der Lichtquelle relativ die gleiche ist. Wir haben demnach das wichtige Resultat, dass unter den gemachten Voraussetzungen jeder gegebenen Lichtquelle ein bestimmter optischer Schwerpunkt entspricht, der für alle Lippich'schen Polarimeter der gleiche ist. Natürlich besitzen Lichtquellen, deren relative Helligkeitsvertheilung im Spectrum die gleiche ist, auch denselben optischen Schwerpunkt. Wird das Licht noch durch Lichtfilter gereinigt, so hat man als eigentliche Lichtquelle das gereinigte Licht zu betrachten, auf dessen optischen Schwerpunkt es ankommt. Im Folgenden soll daher für jede zu erwähnende Lichtquelle zugleich der optische Schwerpunkt angegeben werden, so gut es die bis jetzt sehr lückenhaften und auch nicht genauen Beobachtungen zulassen.

Wir wenden uns zunächst zu dem am meisten gebrauchten homogenen Licht, dem Natriumlicht. Jede Natriumlichtquelle giebt ein continuirliches Spectrum, in dem jedoch das Licht der Natriumlinien ungeheuer vorherrscht. Misst man daher kleinere Drehungen mit ungereinigtem Natriumlicht, so wird das ziemlich dunkle Gesichtsfeld keine Färbung erkennen lassen. Sobald aber grössere Drehungswinkel zu bestimmen sind, erscheint das Gesichtsfeld deutlich gefärbt, und man muss dann das Natriumlicht von den fremden Strahlen reinigen. Die Färbung des Gesichtsfeldes rührt von der Rotationsdispersion der drehenden Substanz her. Da man den Analysator stets so stellt, dass das gelbe Natriumlicht sehr stark ausgelöscht wird, so werden bei grösseren Drehungen z. B. die bedeutend stärker als das gelbe Licht gedrehten blauen Strahlen den Analysator nur sehr wenig geschwächt durchsetzen können, so dass dann das Gesichtsfeld blau gefärbt erscheint. Die Färbung hängt von der Rotationsdispersion der Substanz und der Grösse des Drehungswinkels ab. Zur Reinigung des Natriumlichtes ist im Laufe der Zeit eine grosse Zahl von absorbirenden Körpern vorgeschlagen worden[1]), von denen bis jetzt das Lippich'sche Natriumlichtfilter das beste ist, wenn wir für den Augenblick die voll-

[1]) Die Lichtfilter müssen zwischen Lichtquelle und Beleuchtungslinse aufgestellt werden.

kommene spectrale Reinigung ausser Acht lassen. Es soll daher nur dieses Lippich'sche Natriumlichtfilter des Näheren besprochen werden.

Das Lippich'sche Lichtfilter ist eine Absorptionszelle, bestehend aus zwei Kammern, die das Licht nach einander durchsetzt und die durch Planplatten geschlossen sind[1]). Die grössere der Kammern hat eine Länge von 10 cm, die kleinere eine Länge von 1,5 cm. Die grössere Kammer wird mit einer sechsprocentigen und filtrirten Lösung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, in Wasser gefüllt. In die kleinere Kammer kommt eine Uranosulfatlösung, US_2O_8. Dieselbe ist tiefgrün und muss erst durch Reduction aus dem entsprechenden Uranylsalze USO_6 hergestellt werden. Da die Uransulfatlösung an der Luft wieder durch Oxydation in die gelbe Uranylsalzlösung übergeht, so muss man für guten, luftdichten Verschluss der Absorptionszelle Sorge tragen und die Füllung derselben von Zeit zu Zeit erneuern. Die Herstellung der Uranosulfatlösung hat folgendermaassen zu geschehen. 5 g Uran. sulfuric. puriss. werden in 100 ccm Wasser gelöst und 2 g reines Zink in Pulverform zugefügt. Sodann werden 3 ccm concentrirte Schwefelsäure in drei Partien zugesetzt und immer abgewartet, bis die Reaction nahe vorüber ist; die Flasche bleibt hierbei verschlossen. Nach dem Zusetzen der letzten Partie bleibt die verschlossene Flasche etwa sechs Stunden stehen; dann wird die Flüssigkeit filtrirt und sogleich in die Kammer gefüllt und zwar so, dass eine möglichst kleine Luftblase zurückbleibt. Nach einem Tage etwa ist die Lösung zur Ruhe gekommen und hält sich ein bis zwei Monate hindurch constant. Die oben angegebenen Gewichte und Volumina müssen bis auf $^1/_{100}$ ihres Betrages genau eingehalten werden. Während das Kaliumdichromat einen Theil der grünen Strahlen und die blauen absorbirt, hat die Uranosulfatlösung eine breite und starke Absorptionsbande in Roth, welche nahe bis an die *D*-Linien heranreicht. Man erhält demnach ein Spectrum, in welchem nur ein schmaler Streifen mit den *D*-Linien in der Mitte vorhanden ist. Die beiden Lösungen bewirken eine so vorzügliche Reinigung des Natriumlichtes, dass selbst bei einer Drehung von 50^0 und intensiver Lichtquelle eine Farbendifferenz kaum zu bemerken ist. Es wäre daher sehr erwünscht, wenn die Chemiker allgemein zur Reinigung des Natriumlichtes das Lippich'sche Natriumlichtfilter benutzen würden, vor Allem auch aus dem Grunde schon, damit die polarimetrischen Bestimmungen verschiedener Beobachter unter einander vergleichbar seien.

148. Optischer Schwerpunkt des Natriumlichtes. — Vollkommen spectral gereinigtes Natriumlicht besteht aus dem Licht der beiden *D*-Linien und ausserordentlich wenigem Licht benachbarter

[1]) Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

Wellenlängen. Wir wollen nach Bell[1]) die Wellenlänge der minder brechbaren Natriumlinie $D_1 = 589{,}62\,\mu\mu$ und die der stärker brechbaren Linie $D_2 = 589{,}02\,\mu\mu$ setzen. In genügender Uebereinstimmung haben nun die Beobachtungen von Soret und Sarasin[2]) und Lippich[3]) ergeben, dass bei einer 1 mm dicken Quarzplatte der $0{,}60\,\mu\mu$ entsprechende Drehungsunterschied für die beiden D-Linien etwa 160″ beträgt[4]). Somit berechnet sich in der Nähe der Natriumlinien für 1 mm Quarz die einer Wellenlängenverschiebung $\varDelta\lambda$ entsprechende Drehungsdifferenz $\varDelta\beta$ aus der Gleichung $\varDelta\beta/\varDelta\lambda = -266\left[\frac{\sphericalangle\ sec}{\mu\mu}\right]$. Bestimmt man daher, wie es Lippich gethan hat, die Drehung β einer Quarzplatte erst z. B. für das homogene Licht von der Wellenlänge $\lambda = D_2$ und dann den Drehungswinkel β_1 für irgend eine der Natriumlichtquellen, so lässt sich in einfachster Weise mit Hülfe der obigen Gleichung der zu β_1 gehörige optische Schwerpunkt der betreffenden Natriumlichtquelle berechnen. Dieser optische Schwerpunkt ist dann aber nicht etwa dem Quarz eigenthümlich, sondern er gilt für alle Substanzen, da, wie ja im vorigen Paragraphen bereits gesagt wurde, der optische Schwerpunkt einer Lichtquelle unabhängig ist von der Rotationsdispersion der Substanzen und von der Grösse des Drehungswinkels. Man kann mithin mit Hülfe einer Quarzplatte den optischen Schwerpunkt der verschiedenen Natriumlichtquellen ermitteln.

Zunächst werde der optische Schwerpunkt des vollkommen spectral gereinigten Natriumlichtes berechnet. Es soll angenommen werden, dass dasselbe nur das Licht der beiden D-Linien enthält. Nach Dietrich[5]) ist nun das Verhältniss der Intensitäten der beiden Natriumlinien $D_2/D_1 = 1{,}6$. Mit Hülfe dieser Zahl und der oben angegebenen Wellenlängen für die beiden D-Linien berechnet sich der optische Schwerpunkt des vollkommen gereinigten Natriumlichtes zu $589{,}25\,\mu\mu$; auf die Ausrechnung soll hier nicht näher eingegangen werden. — Experimentell hat Lippich[6]) den optischen Schwerpunkt für mehrere Natriumlichtquellen ermittelt; die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Wellenlängen der optischen Schwerpunkte unterscheiden sich von den von Lippich a. a. O. gegebenen um eine constante Differenz, weil Lippich für die Wellenlänge von D_2 einen anderen Werth angenommen hat, als wir es oben gethan haben. — Schliesslich lässt sich aus einigen Beobachtungen von Landolt[7]) der optische Schwerpunkt des ungereinigten Natriumlichtes (Landolt'sche Natrium-

[1]) Bell, Phil. Mag. [5] 25, 245, 350 (1888). — [2]) Soret und Sarasin, C. R. 95, 635 (1882). — [3]) Lippich, Wien. Sitzungsber. II, 99, 722 (1890). — [4]) Ungefähr den gleichen Werth giebt auch die von Boltzmann berechnete Dispersionsformel für Quarz. — [5]) Dietrich, Wied. Ann. 12, 519 (1881). — [6]) Lippich, Zeitschr. f. Instr. 12, 333 (1892). — [7]) Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2885 (1894).

lampe mit Chlornatrium) zu 588,06 $\mu\mu$ berechnen. In der folgenden Tabelle sind die sämmtlichen optischen Schwerpunkte übersichtlich zusammengestellt.

Optische Schwerpunkte von Natriumlichtquellen, wobei die Wellenlänge von D_2 zu 589,02 $\mu\mu$ angenommen ist.

Nr.	Lichtquelle	Reinigung	Wellenlänge in $\mu\mu$
1	Bunsenflamme mit NaBr	10 cm dicke Schicht einer 9proc. $K_2Cr_2O_7$-Lösung in Wasser	592,04
2	Bunsenflamme mit NaCl	10 cm dicke Schicht einer 9proc. $K_2Cr_2O_7$-Lösung in Wasser	589,48
3	Brenner mit NaCl oder NaBr	Lippich'sches Natriumlichtfilter $K_2Cr_2O_7$ und US_2O_8	589,32[1]
4	Natriumlicht	vollkommen spectral gereinigt, also nur Licht der beiden D-Linien	589,25
5	Landolt'sche Natriumlampe mit NaCl	1,5 cm dicke Schicht einer 6proc. $K_2Cr_2O_7$-Lösung in Wasser	588,94
6	Bunsenflamme mit NaCl	10 cm dicke Schicht einer 9proc. $K_2Cr_2O_7$-Lösung in Wasser und 1 cm dicke Schicht einer 13,6proc. $CuCl_2$-Lösung in Wasser[2])	588,91
7	Landolt'sche Natriumlampe mit NaCl	ungereinigt	588,06

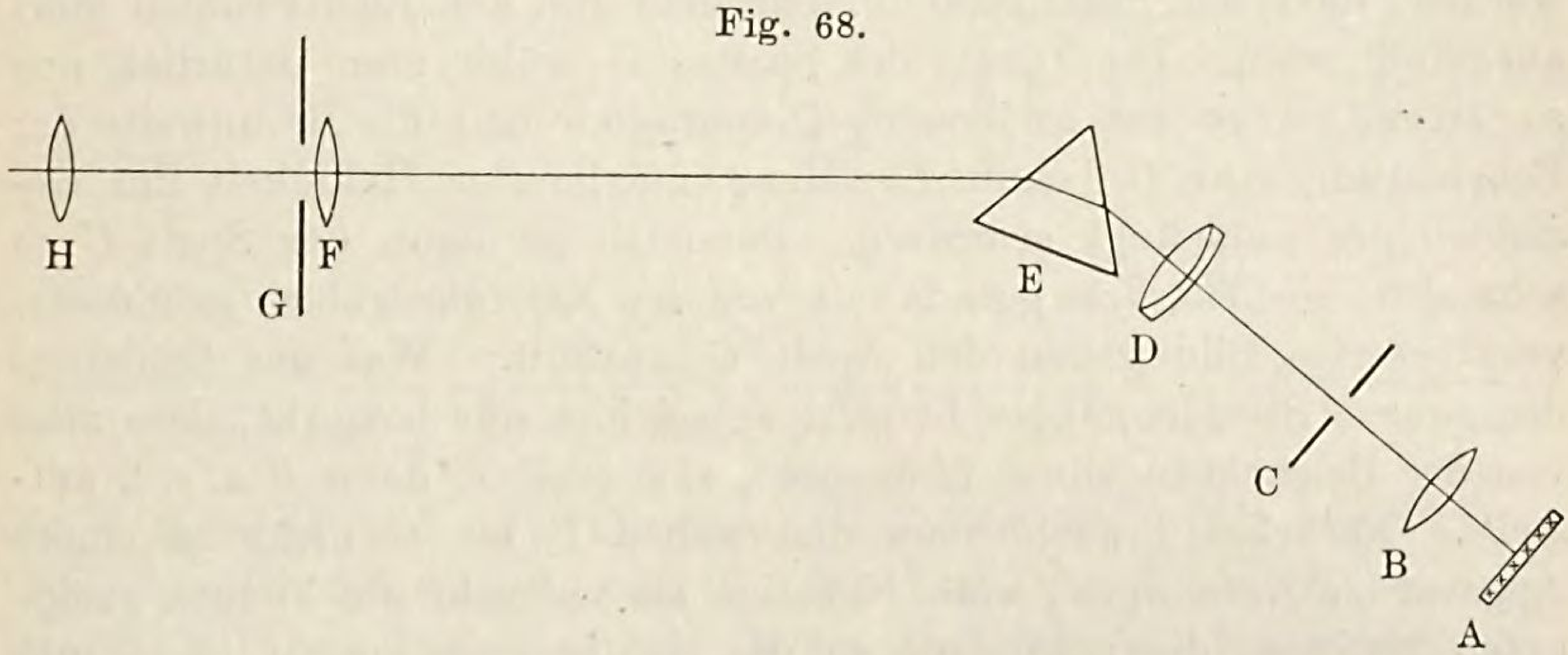
Es werde nochmals bemerkt, dass diese optischen Schwerpunkte nur dann richtig sind, wenn die zu untersuchende drehende Substanz die relative spectrale Helligkeitsvertheilung des betreffenden Natriumlichtes nicht merklich ändert. **Bestimmt man z. B. die Drehung einer Quarzplatte mit der Lichtquelle 1 zu 20°, so ist der Drehungswinkel derselben Quarzplatte für die Lichtquelle 7 gleich 20,27°**; die Differenz beträgt also 16,2 Bogenminuten, eine gewiss sehr ansehnliche Grösse. **Hieraus folgt aber, wie nothwendig es ist, dass man bei der Angabe von Drehungen für Natriumlicht immer zugleich auch den optischen Schwerpunkt des Natriumlichtes mit angiebt, da anderenfalls die**

[1]) Der optische Schwerpunkt liegt also genau in der Mitte zwischen den beiden D-Linien, und man erkennt ferner, dass bei der Reinigung mit dem Lippich'schen Natriumlichtfilter selbst grosse Variationen in der Helligkeit des Natriumlichtes den optischen Schwerpunkt nicht merklich beeinflussen. — [2]) 1 g Kupferchlorid auf 6,35 ccm Wasser.

Drehungen bis auf 1 Proc. und mehr ungewiss bleiben. Betrachtet man nunmehr z. B. die Resultate, welche die vielen Beobachter bei der Bestimmung der Verdet'schen Constante für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene erhalten haben[1]), so erkennt man, dass die Messungen der verschiedenen Beobachter überhaupt nicht ohne Weiteres mit einander vergleichbar sind. Fast jeder der sieben Beobachter hat nämlich eine andere Natriumlichtquelle und Reinigungsmethode verwendet, und ausserdem sind mehrere Werthe sogar mit dem Laurent'schen Halbschattenapparat (siehe §. 113) ermittelt worden; überdies ist die elektromagnetische Rotationsdispersion für Schwefelkohlenstoff und Wasser noch etwas grösser als die natürliche Rotationsdipersion des Quarzes.

149. Spectrale Reinigung des Natriumlichtes[2]). — Bei sehr genauem Arbeiten wird der Physiker die spectrale Reinigung stets der Reinigung durch ein Lichtfilter vorziehen. Vor letzterer hat die spectrale Reinigung noch den grossen Vorzug, dass bei ihr die gelben

Fig. 68.



Strahlen ungeschwächt in den Apparat gelangen, während von den Lichtfiltern immer auch ein Theil des gelben Lichtes mit absorbirt wird. Behufs spectraler Reinigung empfiehlt es sich nicht, die Wernicke'schen Flüssigkeitsprismen zu verwenden, da in Folge der Erwärmung derselben der Strahlengang beständigen Aenderungen unterworfen ist; man arbeite vielmehr mit Glasprismen. Die im Folgenden angegebene Methode der spectralen Reinigung des Natriumlichtes hat der Verfasser während längerer Zeit als sehr gut functionirend erprobt; dieselbe kann auch zur Reinigung jedes anderen beliebigen homogenen Lichtes dienen. Mittelst der Linse *B*, Fig. 68, entwirft man von der Lichtquelle *A* ein scharfes Bild auf dem Spaltschirm *C*. Das durch

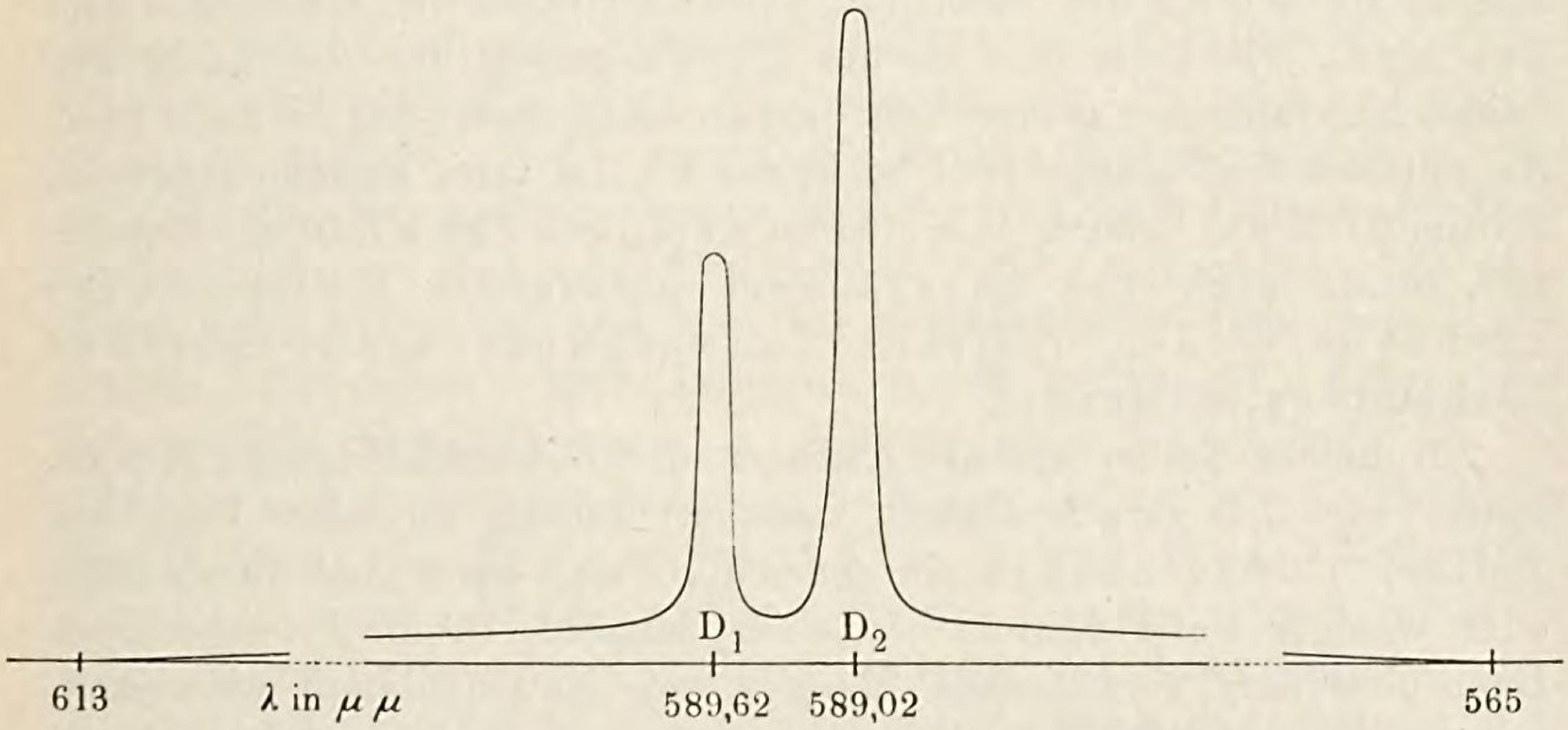
[1]) Eine übersichtliche Zusammenstellung aller absoluten Bestimmungen findet sich Zeitschr. f. Instr. 16, 283 (1896). Man beachte vor Allem die unglaubliche Genauigkeit, mit welcher manche Beobachter den Werth festgelegt haben wollen. — [2]) Siehe auch Brodhun und Schönrock, Zeitschr. f. Instr. 16, 244 (1896).

den Spalt tretende Licht fällt auf die achromatische Linse *D* und wird durch das im Minimum der Ablenkung befindliche Flintglasprisma *E* spectral zerlegt. Von dem leuchtenden Spalt *C* wird durch die Linse *D* ein scharfes Bild nebst Spectrum auf dem Spaltschirm *G* entworfen. Um möglichst starke Dispersion zu bekommen, wählt man den Abstand zwischen *D* und *G* ziemlich gross, etwa gleich 2 bis 3 m; die Strahlen durchsetzen dann auch das Prisma *E* genügend parallel. Dicht vor dem Spalt *G* befindet sich die Linse *F*, welche von der Linse *D* ein scharfes Bild auf der Beleuchtungslinse *H* des Lippich'schen Apparates entwirft. Der das gereinigte Natriumlicht aussendende Spalt *G* hat natürlich wieder zur Beleuchtungslinse *H* eine solche Lage, dass durch *H* ein scharfes Bild von *G* am Analysator-Diaphragma zu Stande kommt. Da *D* in *H* abgebildet wird, so muss die Linse *D* vom leuchtenden Spalt *C* ganz gleichmässig beleuchtet sein, was sich aber unschwer erreichen lässt. Abgesehen von den Reflexionen hat man somit auf dem Wege von *C* bis *H* keinen Lichtverlust. Der wirksame Querschnitt der Linse *D* und des Prismas *E* muss so gross gewählt werden, dass das Polarisator-Diaphragma von den Lichtstrahlen ganz ausgefüllt wird. Die Breite des Spaltes *G* wählt man natürlich nur so gross, als es das Analysator-Diaphragma und die Brennweite der Beleuchtungslinse *H* behufs Erzielung möglichster Helligkeit des Gesichtsfeldes unbedingt erfordern. Demnach ist dann der Spalt *C* so schmal zu machen, dass gerade sein von den Natriumstrahlen gebildetes, vergrössertes Bild genau den Spalt *G* ausfüllt. Was das Centriren des ganzen Strahlenganges betrifft, so sei hier nur bemerkt, dass man von der Beleuchtungslinse *H* ausgeht, also erst *G*, dann *F* u. s. f. aufstellt. Natürlich braucht man die Sachen *B* bis *G* nicht zu einem Apparat zu vereinigen, man befestige sie vielmehr auf kleinen geeigneten Stativen, die man dann in die richtigen Stellungen rückt und mit Klebwachs auf dem Tische befestigt. Obgleich die Lichtstrahlen, wenn die Dispersion genügend gross sein soll, von der Lichtquelle *A* bis ins Auge des Beobachters einen Weg von 5 bis 6 m zu durchlaufen haben, lässt sich dennoch das Ganze in einem schon ziemlich kleinen Zimmer aufbauen, sobald man zwischen *E* und *F* einen Planspiegel in der Verlängerung der Achse des Apparates aufstellt. Man kann dann *A* bis *E* parallel zum Apparat und in geringer Entfernung von diesem aufbauen und das aus dem Prisma *E* kommende Natriumlicht mittelst des Spiegels in den Apparat dirigiren. Die nach dieser Methode ausgeführte spectrale Reinigung des Natriumlichtes ist eine so vorzügliche, dass selbst bei Drehungswinkeln von 500^0 nicht die geringste Färbung des Gesichtsfeldes wahrzunehmen ist.

150. Abhängigkeit des optischen Schwerpunktes von der Helligkeit, d. h. der in der Volumeinheit der Lichtquelle vorhandenen leuchtenden Dampfmenge. — Wir stellen uns jetzt

die Frage, ob der optische Schwerpunkt einer gereinigten homogenen Lichtquelle noch eine Function der Helligkeit der Lichtquelle ist? Wenn auch das Natriumlicht ziemlich verwickelte Verhältnisse besitzt, so wollen wir es dennoch zuerst betrachten, weil es das am meisten verwendete homogene Licht ist. Wir nehmen also von jetzt ab vollkommen gereinigtes Natriumlicht an, d. h. Natriumlicht, das aus dem Lichte der beiden D-Linien und ausserordentlich wenigem Licht benachbarter Wellenlängen besteht, wie man es z. B. durch die im vorhergehenden Paragraphen beschriebene spectrale Reinigung erhält. Die relative Helligkeitsvertheilung im Spectrum dieses Natriumlichtes wird ungefähr der Fig. 69 entsprechen, in der als Abscissen die Wellen-

Fig. 69.



längen λ in $\mu\mu$ und als Ordinaten die Intensitäten für die zugehörigen Wellenlängen aufgetragen sind[1]). Das Licht der Linie D_2 ist nach Dietrich[2]) etwa 1,6 mal so hell als das der Linie D_1. Bei genügender spectraler Reinigung wird nur Licht von den Wellenlängen 613 $\mu\mu$ bis etwa 565 $\mu\mu$ in den Apparat gelangen; da dieses Spectrum für die in der Figur gewählten Grössenverhältnisse sehr lang ist, so sind in der Figur nur die Mitte und die beiden Enden des Spectrums dargestellt. Der optische Schwerpunkt des gereinigten Natriumlichtes wird mithin dann für alle Natriumlichtquellen der gleiche sein, wenn sowohl die mittleren Wellenlängen der beiden D-Linien als auch ihr Helligkeitsverhältniss constant sind[3]).

Wir denken uns zunächst eine ganz constant leuchtende Natrium-

[1]) Das falsche Licht ist natürlich relativ noch viel zu hell gezeichnet. — [2]) Dietrich, Wied. Ann. **12**, 519 (1881). — [3]) Das continuirliche Spectrum des falschen Lichtes im Natriumlicht ändert den optischen Schwerpunkt der beiden D-Linien nicht, weil die Helligkeit in der ganzen Ausdehnung des schmalen Spectrumtheiles, von dem noch Licht in den Apparat gelangt, als constant angenommen werden kann.

lichtquelle, deren gereinigtes Licht also beim Auffallen auf die Beleuchtungslinse des Apparates einen ganz bestimmten optischen Schwerpunkt besitzt, und fragen nun, ob dieser optische Schwerpunkt geändert wird, wenn man das Licht an irgend einer Stelle seiner Bahn gleichmässig schwächt. Dies könnte nur dann der Fall sein, wenn die Wellenlänge mit der Intensität veränderlich wäre. Nun hat aber Lippich[1]) allgemein experimentell eine Constanz der Wellenlänge bei sehr verschiedenen Werthen der Intensität bis auf Hundertmilliontheile des eigenen Betrages der Wellenlänge bewiesen. Seine Resultate wurden später von Ebert[2]) bestätigt, der mit der Methode der hohen Interferenzen Resultate erhielt, welche bei geeigneten homogenen Lichtquellen eine Unveränderlichkeit der Wellenlänge bis auf $^1/_{1\,000\,000}$ anzeigten für Werthe der Intensität, welche zwischen den Grenzen 1 und 250 lagen. Insbesondere konnte Ebert gerade für das Licht der beiden Natriumlinien nachweisen, dass eine Abschwächung bis auf 3 Proc. die mittlere Wellenlänge noch nicht um $^1/_{500\,000}$ ihres eigenen Betrages, d. i. um 0,001 $\mu\mu$, ändert. Wir haben demnach das wichtige Resultat, dass sich bei unverändert gelassener Emission der Lichtquelle der optische Schwerpunkt nicht mit der Lichtintensität ändert.

Nunmehr wollen wir die Emission der Natriumlichtquelle ändern, indem wir z. B. ihre Helligkeit variiren. Bereits im Jahre 1871 hat Zöllner[3]) darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man durch mehr oder weniger tiefes Einschieben einer Salzperle in die Flamme eines Bunsenbrenners verschiedene Mengen von Natriumdampf entwickelt, mit zunehmender Helligkeit die Linie D_2 sich immer stärker als D_1 verbreitert, und sich D_1 nach der Seite der grösseren Wellenlängen stärker als nach der anderen verbreitert, während eine derartige Verschiebung der Mitte von D_2 bei der Verbreiterung nicht zu bemerken ist. Aus dieser Beobachtung folgt aber schon, dass eine Aenderung des optischen Schwerpunktes mit der Helligkeit des Natriumlichtes sehr wohl möglich ist. Woher rührt nun die Verbreiterung einer Spectrallinie? Da selbst die homogenste Spectrallinie sich aus einer Reihe von Elementarstrahlungen zusammensetzt, deren Wellenlängen einander unendlich benachbart sind, so werden die Intensitäten der Elementarstrahlungen eine stetige Function der Wellenlänge sein. Die Helligkeit der Spectrallinie wird daher an den Seiten nicht plötzlich, sondern allmählich bis Null abnehmen. Verbreitert sich dann eine solche Linie, so sind es gerade die Intensitäten dieser an den Grenzen der Spectrallinie gelegenen Wellenlängen, welche so stark zunehmen, dass sie vom Auge wahrgenommen werden können. Von dieser Verbreiterung ist wohl zu unterscheiden die Verschiebung der mittleren

[1]) Lippich, Wien. Sitzungsber. II, **72**, 355 (1875). — [2]) Ebert, Wied. Ann. **32**, 337 (1887). — [3]) Zöllner, Pogg. Ann. **142**, 88 (1871).

Wellenlänge (des optischen Schwerpunktes) der betreffenden Spectrallinie; diese Verschiebung kann sowohl von einer Verbreiterung der Linie als auch von Veränderungen in der Gestalt ihrer Intensitätscurve bedingt sein.

Die Beobachtungen von Zöllner wurden durch eine Arbeit von Ebert[1]) vollkommen bestätigt. Da Ebert in dieser Arbeit mittelst der Methode der hohen Interferenzen quantitative Messungen über die Veränderung der mittleren Wellenlängen einiger Spectrallinien ausgeführt hat, so dass man über die Grössenordnung der möglichen Verschiebungen vollkommen orientirt ist, so ist diese Arbeit von Ebert für die Polarimetrie von grösster Wichtigkeit und soll daher hier näher besprochen werden. Ebert benutzt bei seinen Versuchen einen Terquembrenner und ändert die Emission der Lichtquelle dadurch, dass er die betreffenden Salzperlen verschieden tief in den Mantel der Flamme einführt. So lange die Salzperle den Mantel der Flamme eben nur berührt, ist die Dampfentwickelung und die Helligkeit eine geringe; dieselben nehmen aber zu, je tiefer man die Perle in die Flamme hineinschiebt, bis man an Stellen kommt, welche dem inneren kühleren Kegel nahe liegen, so dass die Dampfentwickelung dann wieder abnimmt. Bei solchen Helligkeitsänderungen erhielt nun Ebert für Natriumlicht Verschiebungen in der mittleren Wellenlänge bis zu 0,044 $\mu\mu$ mit wachsender Helligkeit nach dem minder brechbaren Ende des Spectrums hin. Zugleich weist Ebert sowohl für das Natriumlicht als auch einige andere Spectrallinien experimentell nach, dass primär weder die Dicke der strahlenden Schicht, noch die Temperatur der Lichtquelle, noch die sich in der Flamme abspielenden chemischen Processe Aenderungen in der Wellenlänge verursachen, sondern dass die mittlere Wellenlänge wesentlich einzig und allein durch die Dampfdichte, d. h. die in der Volumeinheit der Lichtquelle enthaltene Dampfmenge des leuchtenden Stoffes bestimmt wird und sich mit der Dampfdichte ändert. Auch ist die Grösse der Verschiebung für die verschiedenen Natriumsalze unter denselben Bedingungen der Lichtentwickelung im Allgemeinen nicht gleich gross; die Abweichungen sind indess nur geringe. Wenn nun die Helligkeitsänderung, die sich mit Hülfe einer Salzperle und des Terquembrenners erzielen lässt, schon eine Verschiebung des optischen Schwerpunktes des Natriumlichtes um 0,044 $\mu\mu$ zur Folge hat, so wird man nicht fehlgehen in der Annahme, dass bei bedeutend stärkeren Helligkeitsänderungen auch die Verschiebung des optischen Schwerpunktes wahrscheinlich eine noch viel grössere sein wird. Diese Annahme ist denn auch in vollem Umfange neuerdings von Schönrock[2]) bestätigt

[1]) Ebert, Wied. Ann. 34, 39 (1888). — [2]) Siehe „Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt" unter Schönrock, Zeitschr. f. Instr. 17 (1897).

worden, und zwar direct mit Hülfe des Polarisationsapparates, der für derartige Untersuchungen wohl noch empfindlicher ist als Ebert's Methode der hohen Interferenzen.

Schönrock arbeitet mit einem Lippich'schen Halbschattenapparat; als Lichtquelle dient das §. 142 erwähnte Linnemann'sche Sauerstoffgebläse, in dem gegossene Sodastangen verflüchtigt werden; das ausgesendete Natriumlicht wird durch ein Flintglasprisma mit einem 3 m langen Strahlengang vollkommen spectral gereinigt. Man kann dann leicht nachweisen, dass der optische Schwerpunkt ziemlich stark mit der Helligkeit der Natriumflamme variirt, weil ja in entsprechendem Maasse sich die Grösse eines Drehungswinkels ändern muss. Hat man z. B. durch Einschalten einer tadellosen Quarzplatte oder einer Rohrzuckerlösung einen Drehungswinkel von etwa 100°, so nimmt derselbe um etwa 140 Bogensecunden ab, wenn die Sodastange erst wenig, dann immer mehr und mehr in den heissesten Theil der Flamme hineingeschoben wird. In keiner Weise ändert sich aber hierbei der Nullpunkt des Apparates. Demnach muss sich zufolge der in §. 148 abgeleiteten Gleichung $\Delta\beta/\Delta\lambda = -266 \left[\frac{\sphericalangle sec}{\mu\mu}, \beta = 21{,}7^{0}\right]$ der optische Schwerpunkt des Natriumlichts mit zunehmender Helligkeit um 0,11 $\mu\mu$, d. h. um etwa ein Fünftel des Abstandes der beiden D-Linien nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschieben. Die Verschiebung des optischen Schwerpunktes erfolgt also in demselben Sinne wie bei Ebert, ist aber in Folge der beträchtlich grösseren Helligkeitsänderung mehr als doppelt so gross als die von Ebert beobachtete Verschiebung. Ohne allen Zweifel wird man beim Arbeiten mit den du Bois'schen Natronstiften (§. 146) noch grössere Verschiebungen des optischen Schwerpunktes constatiren können. Zugleich konnte auch Schönrock, in vollkommener Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Resultaten von Lippich und Ebert, mit Hülfe eines vor der Beleuchtungslinse des Apparates eingeschalteten Nicol'schen Prismas beweisen, dass sich bei unverändert gelassener Emission der Lichtquelle die Wellenlänge des optischen Schwerpunktes nicht mit der Lichtintensität ändert. Die Verschiebung des optischen Schwerpunktes des Natriumlichtes wird wohl nicht nur durch die asymmetrische Verbreiterung der Linie D_1 verursacht werden, sondern auch durch eine Aenderung im Helligkeitsverhältniss der beiden D-Linien zu einander; Aufschluss hierüber müssen aber erst weitere Arbeiten erbringen. In §. 148 ist der optische Schwerpunkt des vollkommen spectral gereinigten Natriumlichtes zu 589,25 $\mu\mu$ berechnet worden; wir wissen nunmehr, dass dieser Werth möglicherweise bei einer gewissen mittleren Helligkeit des Natriumlichtes vollkommen richtig ist, dass er sich aber im Uebrigen mit der Emission der Lichtquelle um 0,11 $\mu\mu$ ändern kann.

Aehnlich wie beim Natriumlicht ändern sich nun aber auch die optischen Schwerpunkte aller anderen Spectrallinien oder homogenen gereinigten Lichtquellen mehr oder weniger stark mit den in der Volumeinheit der Lichtquellen vorhandenen leuchtenden Dampfmengen. Quantitative Messungen dieser Verschiebungen hat Ebert in seiner oben erwähnten Arbeit noch für einige Linien von Lithium, Thallium, Kalium und Strontium vorgenommen. Ausnahmslos findet er in allen Fällen die Verbreiterung der Linien nach dem minder brechbaren Ende des Spectrums hin stärker als nach der entgegengesetzten Seite, so dass der optische Schwerpunkt der Linien mit zunehmender Helligkeit nach dem rothen Ende des Spectrums hin wandert. Die von ihm constatirten Verschiebungen des optischen Schwerpunktes sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt, wobei daran erinnert werde, dass die Helligkeitsänderungen bloss mit Hülfe von Salzperlen im Terquembrenner erzeugt wurden.

Verschiebungen der optischen Schwerpunkte einiger Spectrallinien nach Ebert.

Lichtquelle	Wellenlänge in $\mu\mu$	Verschiebung in $\mu\mu$
$LiCl$, Li_2CO_3	670,8	0,06
$TlCl$	535,1	0,026
KCl	768,0	0,046
KCl	404,6	[1])
$SrCl_2$	460,8	0,019

In ihrer Arbeit „Ueber die Spectren der Alkalien“ schreiben Kayser und Runge[2]) Folgendes: „Die Mehrzahl der Linien der Alkalien erscheint aber ganz unscharf, verbreitert sich bei Vermehrung der Dampfdichte, und zwar entweder nach beiden Seiten, oder häufiger nur nach der rothen Seite des Spectrums, zuweilen aber auch nur nach der violetten Seite. Solche verbreiterte Linien erreichen nicht selten die Breite von zwei bis drei $\mu\mu$.“ Es ist somit wohl allgemein der Schluss berechtigt, dass der optische Schwerpunkt einer Spectrallinie nicht constant, sondern eine Function der Emission der Lichtquelle ist. Da in neuerer Zeit auch das später noch zu beschreibende Arons'sche Quecksilberlicht der Polarimetrie zugänglich gemacht worden ist, so mögen die Spectrallinien des Quecksilbers noch einer kurzen Besprechung unterzogen werden. Bekanntlich zeigen sich Unterschiede in den verschiedenen Spectren eines und desselben chemischen Elementes, je nachdem z. B. sein Spectrum ein

[1]) Eine Verschiebung wurde constatirt, aber nicht gemessen. — [2]) Kayser und Runge, Wied. Ann. **41**, 302 (1890).

Flammen- oder Funken- oder Bogenlichtspectrum ist. Gerade beim Quecksilber [1]) sind nun diese Unterschiede ausserordentlich gross, so dass die stärksten Linien des einen Spectrums zum Theil in einem anderen gänzlich fehlen. Die Vermuthung liegt daher nahe, dass sich auch die Linien des Quecksilbers mit der Intensität des Lichtbogens, der mit der Stärke des Stromes steigt, ziemlich stark ändern werden. Dies ist auch der Fall; Ebert giebt z. B. an, dass die helle grüne Quecksilberlinie 546 $\mu\mu$ sich nur einseitig verbreitert, was aller Wahrscheinlichkeit nach auch eine Verschiebung ihres optischen Schwerpunktes zur Folge haben wird. Welche Schlüsse ergeben sich nun für die Polarimetrie aus dieser Veränderlichkeit des optischen Schwerpunktes homogener gereinigter Lichtquellen?

Zunächst muss man bei allen polarimetrischen Messungen, sei es, dass man absolute Drehungsbestimmungen vornimmt, sei es, dass man nur Drehungsdifferenzen misst, stets die Emission der Lichtquelle constant halten. Dies wird sich aber, zumal bei Ausführung längerer Untersuchungsreihen, immer in genügender Weise erreichen lassen. Zweitens ist es erforderlich, dass man ausser den Drehungen auch immer mit entsprechender Genauigkeit den optischen Schwerpunkt der verwendeten Lichtquelle definirt und ermittelt, da sonst die Messungen verschiedener Beobachter nicht mit einander vergleichbar sind. Es genügt also z. B. nicht, wenn man nur angiebt, man habe das Natriumlicht vollkommen spectral gereinigt, da dann sein optischer Schwerpunkt noch bis auf etwa 0,1 $\mu\mu$ unbestimmt bleibt. Dieser Unbestimmtheit entspricht jedoch bereits ein Drehungsunterschied von 25″ bei einem 20° betragenden Drehungswinkel; ein solcher Drehungswinkel kann aber ohne besondere Schwierigkeit sehr oft mit einer Genauigkeit von etwa 8″ bestimmt werden. Soll daher die dabei aufgewendete Genauigkeit der Methode nicht ganz illusorisch sein, so müsste die Wellenlänge des zugehörigen optischen Schwerpunktes mindestens bis auf 0,03 $\mu\mu$ genau angegeben werden. Hieraus ergiebt sich aber schon, dass man überhaupt im Allgemeinen mit Hülfe eines guten Polarisationsapparates einen Drehungswinkel mit einer Genauigkeit wird messen können, die bedeutend grösser ist als die Genauigkeit, mit der man den entsprechenden optischen Schwerpunkt zu ermitteln und anzugeben vermag. Ob es nun gelingen wird, die Genauigkeit in der Ermittelung optischer Schwerpunkte homogener Lichtquellen so weit zu treiben, dass sie der Empfindlichkeit der heutigen Polarisationsapparate gleich kommt, das wird die Zukunft lehren [2]).

[1]) Kayser und Runge, Wied. Ann. 43, 385 (1891). — [2]) Dies ist möglich, sobald die Rotationsdispersion des Quarzes genügend genau bestimmt ist. Eine solche genaue Bestimmung der Rotationsdispersion des Quarzes kann aber, wie aus dem Gesagten zur Genüge folgt, nur mit Hülfe der

151. Die absoluten Drehungsbestimmungen des Quarzes für Natriumlicht. — Nachdem wir nunmehr gesehen haben, wie starken Schwankungen der optische Schwerpunkt für die verschiedenen Natriumlichtquellen unterliegt, wollen wir jetzt noch unter Berücksichtigung dieses Umstandes die bisher ausgeführten und bereits in §. 44 erwähnten, absoluten Drehungsbestimmungen des Quarzes für Natriumlicht einer Kritik unterziehen. Indem wir die ältesten, sehr ungenauen Bestimmungen übergehen, wenden wir uns gleich zu den Arbeiten v. Lang's. Sehr häufig wird aus einer Arbeit v. Lang's vom Jahre 1875 [1]) ein Werth citirt, was aber mit Unrecht geschieht; in dieser Arbeit untersucht nämlich v. Lang die Abhängigkeit der Circularpolarisation des Quarzes von der Temperatur, ermittelt aber hierbei nicht, wie er auch selbst angiebt, die absoluten Werthe der Drehungswinkel, sondern er setzt den Drehungswinkel für Natriumlicht pro Millimeter als bekannt voraus. Erst in einer zweiten Arbeit [2]) führt er eine absolute Drehungsbestimmung durch. Mit Hülfe der später noch zu beschreibenden Broch'schen Methode, Sonnenlichts und einer etwa 33 mm dicken Doppelsäule aus rechts- und linksdrehendem Quarz erhält er bei 20° C. pro Millimeter 21,724° für die Fraunhofer'sche Linie *D*. Als optischen Schwerpunkt muss man daher die Mitte zwischen den beiden *D*-Linien, d. h. 589,3 $\mu\mu$ annehmen.

1878 hat Joubert [3]) absolute Drehungsbestimmungen ausgeführt; da er aber mit einem Laurent'schen Apparat und Sodalicht arbeitete, der optische Schwerpunkt also ganz unbestimmt ist, so können seine Resultate keine Berücksichtigung finden.

Soret und Sarasin [4]) haben nach der Broch'schen Methode mit Sonnenlicht die Drehungswinkel zweier etwa 30 und 60 mm dicker Quarzplatten einzeln für jede der beiden *D*-Linien ermittelt. Für die Mitte der beiden *D*-Linien (589,3 $\mu\mu$) erhält man als Mittel aus ihren Werthen bei 20° C. pro Millimeter 21,708°.

Mit derselben etwa 60 mm dicken Quarzplatte, die Soret und Sarasin benutzt hatten, haben auch Soret und Guye [5]) Messungen ausgeführt. Da sie mit dem Cornu'schen Apparate (§. 110) und spectral gereinigtem Bromnatriumlicht arbeiten, so kann man die Wellenlänge des optischen Schwerpunktes wieder gleich 589,3 $\mu\mu$ setzen. Aus ihrer Arbeit lässt sich im Mittel bei 20° C. pro Millimeter der Werth 21,723° berechnen.

In der neuesten Zeit sind von Gumlich [6]) absolute Drehungsbestimmungen ausgeführt worden. Der optische Schwerpunkt ist wieder

Fraunhofer'schen Linien und nach Verbesserung einer der im Capitel „Bestimmung der Rotationsdispersion" besprochenen Methoden erfolgen.

[1]) v. Lang, Wien. Sitzungsber. II, **71**, 707 (1875). — [2]) v. Lang, Wien. Sitzungsber. II, **74**, 209 (1876). — [3]) Joubert, Compt. rend. **87**, 497 (1878). — [4]) Soret und Sarasin, Compt. rend. **95**, 635 (1882). — [5]) Soret und Guye, Compt. rend. **115**, 1295 (1892). — [6]) Gumlich, Z. f. Instr. **16**, 97 (1896).

ungefähr gleich 589,3 $\mu\mu$, weil Gumlich den Lippich'schen Apparat und spectral gereinigtes Sodalicht verwendet hat. Derselbe erhält mit vier Quarzplatten von etwa 5, 6, 8 und 10 mm Dicke pro Millimeter bei 20° C. Werthe, die zwischen 21,717° und 21,731° schwanken. Im Mittel bekommt man den Werth 21,724°.

Schliesslich ist noch der Verfasser in der Lage, die Resultate seiner absoluten Drehungsbestimmungen des Quarzes angeben zu können. Derselbe, Schönrock, hat die Bestimmung an einer tadellosen, etwa 5 mm dicken Quarzplatte mittelst des Lippich'schen Apparates und vollkommen spectral gereinigten Sodalichts ausgeführt, so dass der optische Schwerpunkt wiederum 589,3 $\mu\mu$ ist. Aus vielen zu ganz verschiedenen Zeiten durchgeführten Beobachtungsreihen ergiebt sich bei 20° C. pro Millimeter der Werth 21,722°, der bis auf ± 0,003° verbürgbar ist für den wahren optischen Schwerpunkt des benutzten Natriumlichtes; letzterer ist aber bis jetzt noch nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt worden.

Da demnach alle Beobachter die Bestimmungen nahezu für den gleichen optischen Schwerpunkt des Natriumlichtes, 589,3 $\mu\mu$, vorgenommen haben, so sind ihre Messungen direct mit einander vergleichbar. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Resultate noch einmal zusammengestellt.

Beobachter	Drehung des Quarzes pro Millimeter bei 20° C.
v. Lang	21,724°
Soret und Sarasin . .	21,708
Soret und Guye . . .	21,723
Gumlich.	21,724
Schönrock.	21,722

Mit Ausnahme des Werthes von Soret und Sarasin ist also die Uebereinstimmung eine ganz ausgezeichnete. Man kann daher mit Sicherheit sagen, dass bei Anwendung von vollkommen spectral gereinigtem Natriumlicht 1 mm Quarz bei 20° C. für eine gewisse mittlere Helligkeit der Natriumlichtquelle die Polarisationsebene genau um **21,723°** drehen wird. Wegen der Veränderlichkeit des optischen Schwerpunktes des Natriumlichtes mit der Helligkeit der Lichtquelle kann aber die Drehung pro Millimeter schon um etwa ± 0,004° schwanken. Eine Wiederholung der absoluten Drehungsbestimmung des Quarzes für Natriumlicht hat mithin jetzt nur dann einen Zweck, wenn zugleich der zugehörige optische Schwerpunkt des Natriumlichtes mit entsprechender Genauigkeit ermittelt wird.

152. Verhältniss der Drehungswinkel α_j und α_D. — Ausser zur Beleuchtung der Saccharimeter wird eine weisse Lichtquelle noch bei der Bestimmung des Drehungswinkels α_j für mittlere gelbe Strahlen mit Hülfe des Robiquet'schen Polarisationsapparates (§. 100) gebraucht. Wie schon der Ausdruck „mittlere gelbe Strahlen" erkennen lässt, ist der Drehungswinkel α_j kein wohl definirter; die ihm entsprechende Wellenlänge kann zu ungefähr 556 $\mu\mu$ angenommen werden [1]). Die hierauf bezüglichen Drehungswinkel werden nach Biot's Vorschlag mit α_j (jaune moyen) bezeichnet.

Da die Wellenlänge des mittleren gelben Lichtes kleiner ist als die des Strahles D (589 $\mu\mu$), so werden die Werthe für α_j stets erheblich grösser als diejenigen für α_D. Bei Quarz ist z. B. pro Millimeter $\alpha_D = 21{,}72^0$ und $\alpha_j = 24{,}5^0$; man hat deshalb zur gegenseitigen Umrechnung der Drehungswinkel:

$$\alpha_j = \frac{24{,}5}{21{,}72}\,\alpha_D = 1{,}128\,\alpha_D \quad \text{und} \quad \alpha_D = \frac{21{,}72}{24{,}5}\,\alpha_j = 0{,}887\,\alpha_j.$$

Das Verhältniss von α_D zu α_j ist aber bei den verschiedenen Substanzen wegen der ungleichen Rotationsdispersion von einander abweichend. Die Abweichungen vom obigen Werthe können leicht bis zu zehn Procent und mehr betragen.

Da der Drehungswinkel α_j keinem scharf bestimmbaren Strahle entspricht, so ist die Ermittelung von α_j nicht zweckmässig und sie geschieht in der neueren Zeit fast gar nicht mehr. — Es sei hier darauf hingewiesen, dass, wenn eine Drehung im Halbschatten-Polarisationsapparate mit weissem Licht bestimmt wird, man in diesem Falle nicht genau den Winkel α_j erhält; Näheres siehe §. 153.

Von Biot [2]) sind viele ältere Beobachtungen vorhanden, welche sich auf ein durch Kupferoxydulglas erzeugtes rothes Licht beziehen, dem ungefähr die Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie C (656 $\mu\mu$) zukam. Aus der Angabe, dass dasselbe durch eine 1 mm dicke Quarzplatte um $18{,}41^0$ gedreht wurde, ergiebt sich seine Wellenlänge zu ungefähr 637 $\mu\mu$. Für Quarz verhält sich die Drehung dieses rothen Lichtes zur Ablenkung des Strahles D wie 1 zu 1,180.

153. Optischer Schwerpunkt des weissen Lichtes. — Der Chemiker kommt zuweilen in die Lage, statt des Natriumlichtes weisses Licht anwenden zu müssen. Es soll daher noch der optische Schwerpunkt des weissen Lichtes einer näheren Betrachtung unterzogen werden, unter der Voraussetzung, dass die Drehungen mit einem Lippich'schen Halbschatten-Polarisationsapparate ermittelt werden. Ein optischer Schwerpunkt des weissen Lichtes lässt sich hier ohne Weiteres nicht angeben, da derselbe ganz beträcht-

[1]) Landolt, Sitzungsber. d. Akad. Berlin, S. 790 (1896). — [2]) Biot, Mém. de l'Acad. 3, 177 (1820).

lichen Schwankungen unterworfen ist je nach der Lichtquelle, von der das weisse Licht herrührt. Tageslicht, Gaslicht, Petroleumlicht, Auerlicht, elektrisches Licht, Zirkonlicht, Kalklicht u. s. w. haben ja eine sehr verschiedene spectrale Helligkeitsvertheilung und somit auch nach §. 147 verschiedene optische Schwerpunkte. Bei der Beleuchtung mit weissem Licht darf man jedoch nur sehr kleine, höchstens 3° betragende Drehungswinkel messen, da bei grösseren Drehungen das Gesichtsfeld schon zu beträchtliche Färbungsdifferenzen aufweist. Vor Allem müssen aber die zu untersuchenden Substanzen ganz farblos und wasserhell sein. Ist die drehende Substanz dagegen gefärbt, so wird ihr ein gewisses Absorptionsspectrum zukommen, und sie wird daher die Zusammensetzung des weissen Lichtes mehr oder minder stark verändern; das weisse Licht wird gleichsam durch die gefärbte Substanz filtrirt, und hierdurch die relative Helligkeitsvertheilung im Spectrum des ursprünglichen weissen Lichtes total geändert. Für ein und dieselbe weisse Lichtquelle variirt mithin der optische Schwerpunkt von Substanz zu Substanz, wenn letztere gefärbt sind [1]). Dass diese Aenderungen des optischen Schwerpunktes ganz bedeutende sind, das zeigen in genugsamer Weise die Beobachtungen von Hölzer [2]), deren Resultate sich nach dem Obigen voraussagen lassen. Man muss daher bei der Untersuchung gefärbter Substanzen, selbst wenn die Färbung auch nur eine geringe ist, auf die Verwendung von weissem Licht ganz verzichten [3]) und sich nach §. 146 intensives Natriumlicht verschaffen.

Um wenigstens den optischen Schwerpunkt einer weissen Lichtquelle, des Auerlichts, genauer zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt. Die kleinen Drehungswinkel wurden durch Zusammenschalten positiver und negativer Quarzplatten erhalten; eine positive etwa 1,49 mm dicke und eine negative etwa 1,46 mm dicke Quarzplatte gaben zusammen eine positive Drehung von etwa 0,6°, während dieselbe negative Quarzplatte mit einer etwa 1,60 mm dicken positiven zusammen eine positive Drehung von etwa 2,9° erzeugte. Diese beiden Drehungswinkel wurden in dem Landolt'schen Apparate (§. 117) bei Beleuchtung mit den folgenden drei Lichtquellen bestimmt, erstens mit Natriumlicht, das durch die Landolt'sche Natriumlampe erzeugt und durch das Lippich'sche Natriumlichtfilter gereinigt wurde, zweitens mit Auerlicht, das durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer filtrirten 6 proc. Kaliumdichromatlösung in Wasser geschickt wurde, und drittens mit reinem Auerlicht. Bei Anwendung der beiden letzten Lichtquellen wies das Gesichtsfeld besonders bei Bestimmung des grösseren Drehungswinkels bereits deutliche Färbungsdifferenzen auf; trotz derselben

[1]) Hierauf beruhen auch die Landolt'schen Strahlenfilter. — [2]) Hölzer, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1932 (1882). — [3]) Siehe ferner §. 106.

wurde immer auf möglichst gleiche Beschattung eingestellt, wobei der mittlere Fehler einer Einstellung etwa $\pm$ 1,5 Bogenminuten betrug (Halbschatten gleich 3°). Etwaige Einflüsse von Temperaturänderungen lassen sich bei derartigen Untersuchungen stets dadurch eliminiren, dass man während einer längeren Versuchsreihe die Lichtquellen, z. B. folgendermaassen: I II III I III II I, regelmässig wechselt, da dann die Mittelwerthe für jede Lichtquelle ein und derselben mittleren Temperatur entsprechen. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt [1]).

Durch Quarzplatten erzeugt	Natriumlicht durch das Lippich'sche Filter gereinigt	Auerlicht u. 1,5 cm dicke Schicht einer 6 proc. $K_2Cr_2O_7$-Lösung in Wasser	Reines Auerlicht
Drehungswinkel 1	0,60°	0,61°	0,68°
Drehungswinkel 2	2,95°	2,94°	3,39°
Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$	589,3	589	551

Es ergeben sich also bis auf etwa $\pm$ 0,01° die gleichen Drehungswinkel für gereinigtes Natriumlicht und filtrirtes Auerlicht, so dass man den optischen Schwerpunkt der letzteren Lichtquelle gleichfalls zu 589 $\mu\mu$ annehmen kann. Dagegen sind die mit dem reinen Auerlicht erhaltenen Drehungswinkel α_w erheblich grösser als die entsprechenden α_D. Beachtet man, dass die Drehung von 1 mm Quarz für das gereinigte Natriumlicht 21,72° beträgt, so berechnet sich mit Hülfe der bekannten Rotationsdispersion des Quarzes der optische Schwerpunkt des reinen weissen Auerlichtes zu ungefähr 551 $\mu\mu$. Man hat für Quarz zur gegenseitigen Umrechnung der Drehungswinkel:

$$\alpha_w = 1{,}149\,\alpha_D \quad \text{und} \quad \alpha_D = 0{,}870\,\alpha_w.$$

Da aber das Verhältniss von α_D zu α_w bei den verschiedenen Substanzen wegen der ungleichen Rotationsdispersion von einander abweicht, so hat man sich immer zu vergegenwärtigen, dass für andere Substanzen als Quarz der aus der beobachteten Grösse α_w mit den obigen Verhältnisszahlen berechnete Drehungswinkel α_D leicht um mehr als 10 Proc. falsch sein kann. Es empfiehlt sich daher, überhaupt nicht mit reinem Auerlicht zu arbeiten, sondern letzteres stets durch die oben definirte Kaliumdichromatlösung zu filtriren, weil dann eine Umrechnung ganz vermieden ist.

Ist man gezwungen, mehr als 3° betragende Drehungswinkel mit weissem Licht zu messen, so darf dies unter keinen Umständen mehr

[1]) Ein farbenblindes Auge dürfte zweifellos etwas andere Resultate erhalten.

mit einem Halbschatten-Kreisapparate geschehen, sondern die Drehungen müssen dann in einem Halbschattensaccharimeter ermittelt werden, mit dem sich Winkel bis zu $\pm$ 34° (bei doppelter Keilcompensation) bestimmen lassen. Hier liegen die Verhältnisse bedeutend günstiger, da durch die compensirende Quarzplatte die Rotationsdispersion zum grössten Theil compensirt wird, so dass ihr Einfluss auf den gemessenen Drehungswinkel nur ein geringer ist; man kann daher auch gefärbte Substanzen im Saccharimeter untersuchen. Wird dann die in Ventzke-Graden erhaltene Drehung mit dem in §. 127 angegebenen Umrechnungsfactor 0,347 multiplicirt, so kann man wenigstens sagen, dass mit einer Genauigkeit von etwa zwei bis drei Procent[1]) das so erhaltene Product der Drehungswinkel in Kreisgraden für Natriumlicht ist. Es hat aber keinen Zweck, für die einzelnen Substanzen etwa genauere Umrechnungsfactoren ermitteln zu wollen, da sich doch wegen der Rotationsdispersion, der Temperatureinflüsse und der Veränderlichkeit der Drehung mit der Beleuchtung und dem Farbensinn des Beobachters nie genaue Messungen ohne beträchtliche systematische Fehler mit einem Saccharimeter ausführen lassen. Man verzichte daher, wenn irgend möglich, auf die Verwendung eines Saccharimeters und verschaffe sich lieber zur Beleuchtung eines Polarisationsapparates intensives Natriumlicht, dessen Herstellung überdies nur geringe Mühe verursacht.

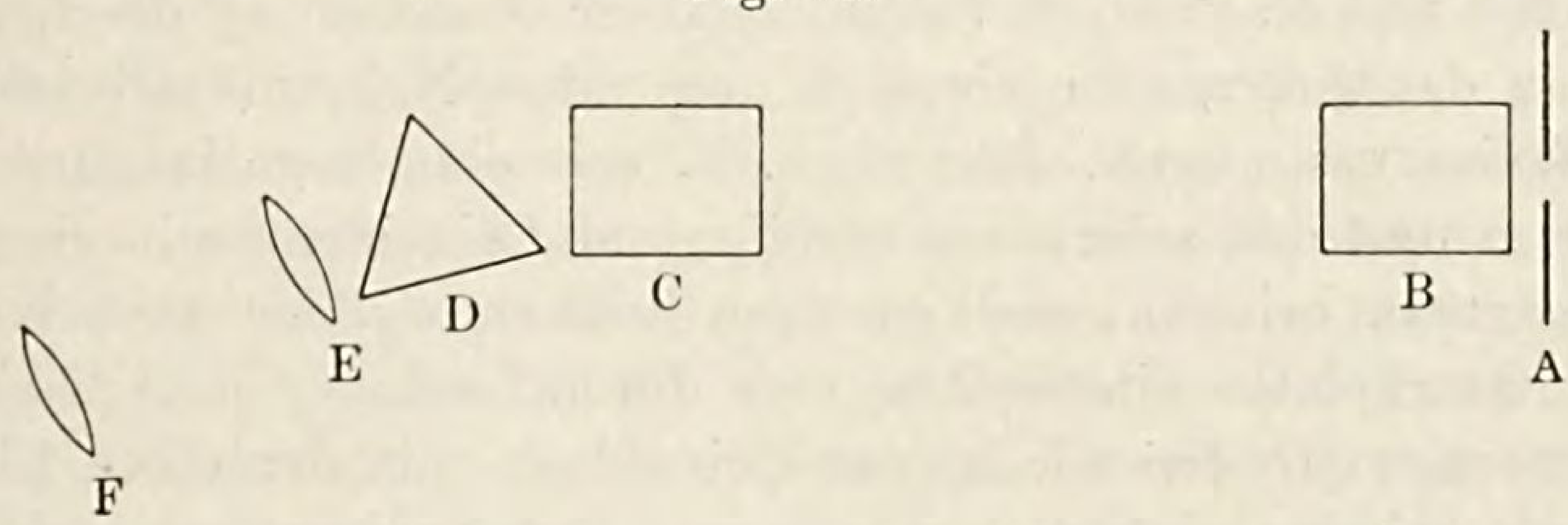
d) Bestimmung der Rotationsdispersion.

154. **Broch'sches Verfahren.** — Behufs Bestimmung der Rotationsdispersion einer Substanz muss man die Drehungswinkel für Licht verschiedener Wellenlängen ermitteln. Dies kann zunächst mit Hülfe einiger der besprochenen Polarisationsapparate und verschiedener homogenen Lichtquellen geschehen, eine Methode, die wir zum Schluss betrachten wollen. Zuvor sollen erst einige andere Methoden zur Bestimmung der Rotationsdispersion besprochen werden. Ein Verfahren, welches die Drehung für eine ganze Anzahl Strahlen von bekannter Wellenlänge zu bestimmen erlaubt, ist von Broch[2]) und gleichzeitig von Fizeau und Foucault[3]) angegeben worden. Bei demselben dient als Lichtquelle Sonnenlicht, welches mit Hülfe eines Heliostaten horizontal in ein verdunkeltes Zimmer reflectirt wird. Die Strahlen lässt man der Reihe nach durchlaufen: den verticalen Spalt A (Fig. 70), den Polarisator B, den Analysator C, das im Minimum der Ablenkung befindliche Prisma D und das Fernrohr EF, welches mit Fadenkreuz versehen sein muss. Behufs Justirung des

[1]) Dies folgt aus den Zahlen bei Landolt, Sitzungsber. d. Akad. Berlin, S. 959 (1887). — [2]) Broch, Dove's Repert. d. Phys. **7**, 113 (1846). — [3]) Fizeau und Foucault, Compt. rend. **21**, 1155 (1845).

Apparates stellt man den Hauptschnitt des drehbaren Analysators *C* parallel zum Hauptschnitt des Polarisators *B*, beleuchtet den Spalt *A* mit Natriumlicht und stellt das Ocular *F* des Fernrohres scharf auf das durch das achromatische Objectiv *E* erzeugte Bild des Spaltes *A* ein. Nach Entfernung der Natriumlichtquelle sieht man dann bei Benutzung des Sonnenlichtes durch das Ocular *F* ein reines Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien. Um jeden beliebigen Theil des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen zu können, ist das Fernrohr um eine verticale, durch den Mittelpunkt des Prismas gehende

Fig. 70.



Axe horizontal drehbar. Zuerst wird nun ohne die active Schicht der Analysator *C* auf den Punkt grösster Dunkelheit eingestellt; dies ist der Nullpunkt. Schaltet man dann die active Substanz zwischen *B* und *C* ein, so erscheint im Fernrohr wieder das Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien. Dreht man nunmehr den Analysator *C*, so findet sich eine Lage, wo ein verticaler schwarzer Streifen in das Gesichtsfeld tritt und beim Weiterbewegen des Analysators durch dasselbe wandert; Bedingung hierfür ist aber, dass die Rotationsdispersion im Vergleiche zur Dispersion des Prismas ziemlich gross ist. Die Erscheinung des dunkeln Streifens rührt davon her, dass der Analysator bei seiner Drehung nach einander diejenigen Strahlen auslöscht, deren Polarisationsebenen mit seinem Hauptschnitt zusammenfallen. Hat man daher das Fadenkreuz des Fernrohres zuerst auf eine der Fraunhofer'schen Linien gerichtet, und bringt man sodann durch Drehung des Analysators den schwarzen Streifen mit dem Fadenkreuz zur Deckung, so ergiebt die am Theilkreise abgelesene Drehung des Analysators den Drehungswinkel für die betreffende Fraunhofer'sche Linie. Auf diese Weise kann also die Ablenkung für jede der Fraunhofer'schen Linien bestimmt werden. An Stelle des Fadenkreuzes verwendet man besser verticale Parallelfäden. Der dunkle Streifen ist um so schmäler und schärfer, je grösser die Rotationswinkel und damit die Rotationsdispersion sind. In der folgenden Tabelle sind die Fraunhofer'schen Linien mit ihren Wellenlängen zusammengestellt.

Fraunhofer'sche Linien	Wellenlängen in $\mu\mu$	Fraunhofer'sche Linien	Wellenlängen in $\mu\mu$
A	759,4	*b*	517,5
a	718,6	*F*	486,1
B	686,7	*G*	430,8
C	656,3	*h*	410,2
D	589,3	*H*	396,9
E	527,0		

Soret und Sarasin[1]) haben bei ihrer Bestimmung der Rotationsdispersion des Quarzes die ziemlich ungenauen Nullpunktseinstellungen in der Weise umgangen, dass sie z. B. erst eine negative Quarzplatte einschalten und den schwarzen Streifen zur Coincidenz mit einer Linie des Spectrums bringen, sodann nach Entfernung der negativen eine positive Quarzplatte einschalten und durch Drehung des Analysators den schwarzen Streifen wieder zur Coincidenz mit derselben Linie des Spectrums bringen. Aus der Drehung des Analysators ergiebt sich demnach für die betreffende Linie ein Drehungswinkel, der einer positiven oder auch negativen Quarzplatte entsprechen würde, deren Dicke gleich der Gesammtdicke der verwendeten positiven und negativen Quarzplatte ist.

Durch mehrfache Verbesserungen hat Lippich[2]) das Broch'sche Verfahren zu einer ziemlich empfindlichen Methode gemacht; doch muss wegen der Einzelheiten auf seine ausführliche Abhandlung verwiesen werden.

Schliesslich hat noch G. Wiedemann[3]) durch Anwendung einer Quarzdoppelplatte von veränderlicher Dicke das Broch'sche Verfahren wesentlich verbessert. Die Doppelplatte besteht aus zwei Quarzkeilen, deren Hauptflächen senkrecht gegen die optische Axe geschliffen sind, und von denen jeder aus einer oberen rechtsdrehenden und einer unteren linksdrehenden Hälfte besteht. Den einen dieser Keile kann man vermittelst einer Mikrometerschraube gegen den anderen verschieben. Man bringt den verticalen Spalt *A*, Fig. 70 (S. 379), zwischen *B* und *C* in geringer Entfernung von *B* an und befestigt dann zwischen *A* und *B* unmittelbar hinter dem Spalt die Doppelplatte so, dass ihre Trennungsfuge horizontal liegt und die Doppelplatte senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen steht, damit dieselben in der Axenrichtung hindurchgehen. Bei Benutzung von Sonnenlicht sieht man wieder durch das Fernrohr das Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien, welches durch die horizontale Trennungsfuge der Doppel-

[1]) Soret und Sarasin, Compt. rend. 95, 635 (1882). Ihre Methode wird oben vom Verfasser in geeigneterer Gestalt wiedergegeben. — [2]) Lippich, Wien. Sitzungsber. II, 85, 307 (1882). — [3]) G. Wiedemann, Lehre von der Elektricität 3, 914 (1883).

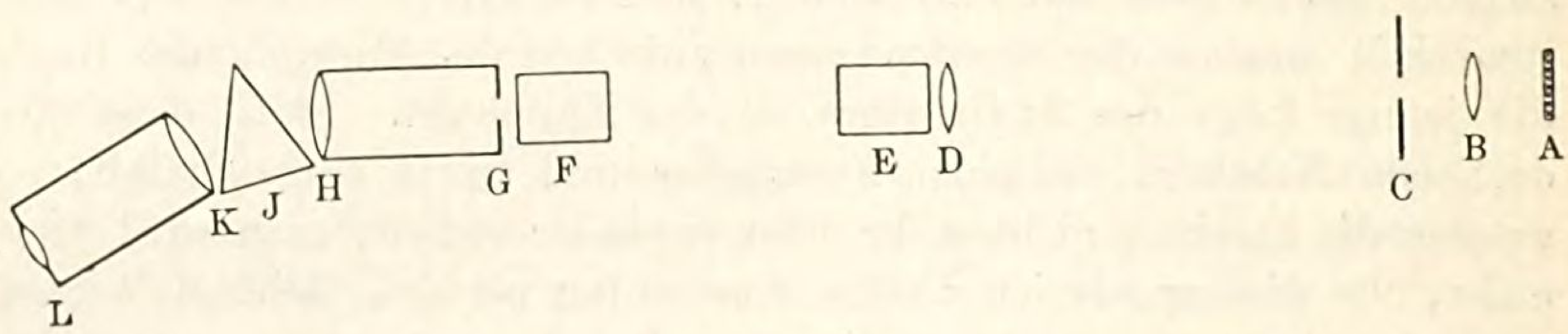
platte in eine obere und untere Hälfte getheilt erscheint. Da durch die Quarzdoppelplatte die Polarisationsebene einer Farbe um den gleichen Winkel oben nach rechts und unten nach links gedreht wird, so werden im Spectrum für eine beliebige Stellung des Analysators oben und unten nicht die gleichen Farben, sondern jedesmal diejenigen ausgelöscht erscheinen, für welche die Drehungswinkel sich oben und unten um ein Vielfaches von 180° unterscheiden. Soll daher dieselbe Farbe oben und unten ausgelöscht werden, so muss die Drehung für diese Farbe je ein Vielfaches von 90° betragen; in diesem Falle werden demnach Polarisator und Analysator sich in gekreuzter oder paralleler Stellung befinden. Welche Farbe ausgelöscht wird, das hängt von der Dicke der Quarzdoppelplatte ab; lässt sich ihre Dicke in genügend weiten Grenzen verändern, so kann man dadurch den Auslöschungsstreifen von dem einen Ende des Spectrums bis zum anderen bewegen und mit jeder beliebigen Fraunhofer'schen Linie zusammenfallen lassen. Die Bestimmung eines Drehungswinkels für eine Fraunhofer'sche Linie erfolgt daher in der folgenden Weise. Man stellt die betreffende Linie zwischen die verticalen Parallelfäden, dreht den Analysator, bis an irgend einer Stelle des Spectrums die beiden Auslöschungsstreifen genau über einander stehen, und verschiebt den beweglichen Quarzkeil so, dass der Streifen genau zwischen den Parallelfäden liegt; die jetzige Lage des Analysators ist der Nullpunkt. Wird dann die drehende Substanz zwischen Analysator und Spalt eingeschaltet, so werden die Streifen nicht mehr über einander stehen, man wird vielmehr, um dies zu erreichen, den Analysator um den gleichen Winkel zu drehen haben, um welchen die active Substanz die anfangs gewählte Fraunhofer'sche Linie gedreht hat. Vorausgesetzt ist dabei, dass sich die Temperatur der Quarzdoppelplatte in der Zwischenzeit nicht merklich geändert hat. — Das viel später von v. Fleischl[1]) construirte Spectropolarimeter ist nichts anderes als ein verschlechterter Wiedemann'scher Apparat, dessen Doppelplatte von veränderlicher Dicke durch eine einfache Quarzdoppelplatte von bestimmter Dicke ersetzt ist, so dass man also immer nur die Drehung für eine einzige bestimmte Farbe ermitteln kann.

155. Lang'sche Methode. — Der Hauptmangel des Broch'schen Verfahrens besteht in der nur zeitweise möglichen Benutzung des Sonnenlichtes. Wie v. Lang[2]) gezeigt hat, lässt sich aber das Broch'sche Verfahren leicht so umändern, dass man statt des Sonnenlichtes mit den Fraunhofer'schen Linien gewöhnliches weisses Licht mit künstlichen Spectrallinien verwenden kann. Die Anordnung des Apparates erfolgt am besten in der in Fig. 71 (a. f. S.) dargestellten Weise.

[1]) v. Fleischl, Repert. d. Exper.-Phys. 21, 323 (1885); Wied. Ann. Beibl. 9, 634 (1885). — [2]) v. Lang, Pogg. Ann. 156, 422 (1875).

Mittelst der Linse *B* wirft man von der intensiven weissen Lichtquelle *A* ein scharfes Bild auf den verticalen Spalt *C*. Das von dem Spalt ausgehende Licht leitet man erst durch einen einfachen Mitscherlich'schen Polarisationsapparat, bestehend aus der Beleuchtungslinse *D*, dem Polarisator *E* und dem drehbaren Analysator *F*, und darauf in einen gewöhnlichen Spectralapparat *G* bis *L*. Die Brennweite der Beleuchtungslinse *D* wählt man gleich dem halben Abstande zwischen *D* und *G* und stellt den Spalt *C* so auf, dass von demselben durch die Beleuchtungslinse *D* ein scharfes Bild auf dem Spalt *G* des Spectrometer-Spaltrohres entworfen wird. *G* befindet sich im Brennpunkte der achromatischen Linse *H*, das Prisma *J* im Minimum der Ablenkung; das durch das achromatische Fernrohrobjectiv *K* entworfene Spectrum betrachtet man zugleich mit zwei verticalen Parallelfäden durch das Ocular *L*. Das Fernrohr *KL* ist wieder horizontal drehbar. Die Justirung des Spectralapparates hat in der gewöhnlichen bekannten Weise zu erfolgen. Zur Ermittelung des Drehungswinkels einer Substanz für eine bestimmte Spectrallinie sind folgende Operationen auszuführen: 1. Man bestimmt den Nullpunkt, indem man den Analysator

Fig. 71.



F auf den Punkt grösster Dunkelheit einstellt. 2. Man blendet die weisse Lichtquelle *A* ab, stellt zwischen *B* und *C* dicht hinter dem Spalt die die betreffende Spectrallinie erzeugende homogene Lichtquelle auf und dreht den Analysator *F* so, dass er möglichst viel Licht hindurchlässt. Durch das Fernrohr erblickt man dann kein continuirliches Spectrum, sondern nur die helle und scharfe verticale Spectrallinie. Das Fernrohr wird nun horizontal verschoben, bis diese helle Linie genau zwischen die Parallelfäden zu liegen kommt. 3. Man entfernt die homogene Lichtquelle, bringt die weisse Lichtquelle *A* zum starken Leuchten, schaltet die active Substanz ein und dreht den Analysator *F*, bis im Fernrohr der schwarze Streifen erscheint. Derselbe wird dann durch weiteres Drehen des Analysators zwischen die Parallelfäden eingestellt und nunmehr die Ablesung am Theilkreise des Analysators vorgenommen. Schliesslich kann man durch nochmaliges Erzeugen der hellen Linie prüfen, ob die Lage des Fernrohres keine Veränderung erlitten hat. — Will man mit der im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Wiedemann'schen Quarzdoppelplatte von veränderlicher Dicke arbeiten, so muss man den drehbaren Analysator *F* zwischen *G* und *H* und die Quarzdoppelplatte unmittelbar hinter dem Spalt *G* dem

Polarisator E zugekehrt anbringen. Behufs Ausführung der Drehungsbestimmungen in diesem Falle sei auf den vorhergehenden Paragraphen verwiesen.

Zur Erzeugung der Spectrallinien lassen sich die verschiedensten homogenen Lichtquellen verwenden. Zunächst kann man in den Bunsenbrenner als Perlen an der Platinöse Metallsalze einführen, und zwar die Chloride oder Carbonate des Natrium, Lithium, Thallium, Kalium und Strontium. Dann lässt sich das Licht einer Geissler'schen Wasserstoffröhre benutzen. Bringt man ferner in eine Geissler'sche Röhre etwas Quecksilber oder einige Cadmiumstückchen, so kann man auch das von diesen beiden Metallen bei der Erwärmung ausgesendete Licht als Spectrallinien verwenden. In der folgenden Tabelle sind alle diese künstlichen Linien mit ihren Wellenlängen zusammengestellt.

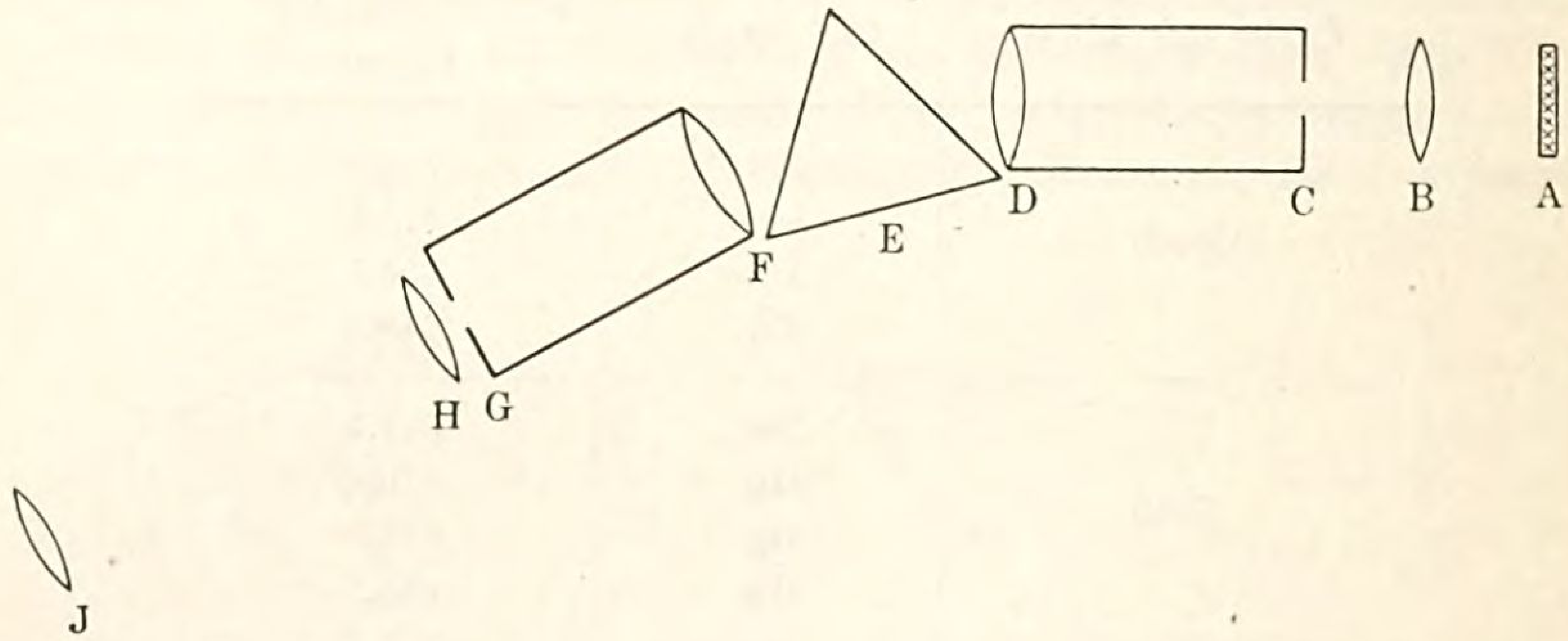
Farbe der Linien	Lichtquelle	Wellenlängen in $\mu\mu$
Roth	K α	768,0
	Li α	670,8
	H α	656,3
	Cd	643,8
Gelb	Na	589,3
	Hg	579,0
	Hg	576,9
	Hg	546,1
Grün	Tl	535,1
	Cd 4	508,6
Blau	H β	486,1
	Cd 5	480,0
	Cd 6	467,8
	Sr δ	460,8
	Hg	435,9
	H γ	434,0
Violett	Hg	407,8
	K β	404,6

Wie man erkennt, reichen diese Spectrallinien vollkommen aus, die Rotationsdispersion einer Substanz zu ermitteln.

156. Lippich'sche Methode. — Das Broch'sche und Lang'sche Verfahren ergeben um so genauere Resultate, je grösser die Rotationsdispersion ist. Ist diese dagegen nur gering, so wird der dunkle Streifen breit und unscharf, so dass die Einstellungen sehr ungenau

werden. Man wendet dann besser die Methode von Lippich[1]) zur Bestimmung der Rotationsdispersion an. Bei derselben gelangt das Licht zunächst in einen Spectralapparat und dann erst in den Polarisationsapparat; als solchen wählt man am besten den empfindlichen Lippich'schen Halbschattenapparat mit zwei- oder dreitheiligem Gesichtsfelde. Die Anordnung der Apparate ist in Fig. 72 dargestellt. Mittelst der Linse *B* wirft man von der möglichst intensiven weissen Lichtquelle *A* ein scharfes Bild auf den verticalen Spalt *C* des Spectrometers; letzterer befindet sich im Brennpunkte der achromatischen Linse *D*. Die durch das im Minimum der Ablenkung befindliche Prisma *E* gehenden Lichtstrahlen werden durch die achromatische Linse *F* auf dem Spaltschirm *G* zu einem scharfen Spectrum ausgebreitet, so dass durch den Spalt *G* nur eine Farbe des Spectrums

Fig. 72.



hindurchgeht, mit der man dann den Polarisationsapparat beleuchtet. Der Spalt *G* vertritt daher die homogene Lichtquelle; man wird ihm also eine solche Lage geben, dass durch die Beleuchtungslinse *J* des Polarisationsapparates ein scharfes Bild des Spaltes *G* am Analysatordiaphragma zu Stande kommt. Um die Strahlen mehr zu centriren, empfiehlt es sich, unmittelbar vor dem Spalt *G* noch die Linse *H* anzubringen, welche ein Bild der Linse *D* auf die Beleuchtungslinse *J* wirft; man muss dann aber *A* und *B* so centriren, dass *D* ganz gleichmässig beleuchtet ist. Durch Drehung des Spaltrohres *CD* kann man jeden beliebigen Theil des Spectrums in den Polarisationsapparat werfen, nur müssen *A* und *B* mit diesem beweglichen Spaltrohr fest verbunden sein; als Lampe empfiehlt sich deshalb wegen ihrer kleinen Dimensionen und ihres geringen Gewichtes besonders die Linnemann'sche Zirkonlichtquelle (§. 142). Arbeitet man mit Sonnenlicht, so ist an Stelle von *A* ein kleiner beweglicher Spiegel anzubringen, mit Hülfe dessen bei den verschiedenen Stellungen des Spaltrohres das Heliostatenlicht in die Axe des Spaltrohres reflectirt wird. Sehr

[1]) Lippich, Wien. Sitzungsber. II, 91, 1070 (1885).

geeignet ist auch nach Lippich das Spectrometer mit gerader Durchsicht von Hilger in London mit Christie'schem Halbprisma [1]), da bei diesem durch blosse Drehung des Prismas jede beliebige vorgeschriebene Stelle des Spectrums an den Spalt gebracht werden kann. Den Spectralapparat *C* bis *G* muss man zuvor auf Wellenlängen aichen, um zu jeder Stellung des Spaltrohres *CD* ohne Weiteres die mittlere Wellenlänge des aus dem Spalt *G* austretenden Lichtes angeben zu können. Zu dem Zwecke beleuchtet man den Spalt *C* nach einander durch einige der im vorhergehenden Paragraphen genannten homogenen Lichtquellen und drebt das Rohr *CD* so, dass das Bild des beleuchteten Spaltes *C* genau mit dem Spalt *G* zusammenfällt, was sich mit Hülfe einer Lupe leicht verificiren lässt. Die verschiedenen am Theilkreise abgelesenen Stellungen des Rohres *CD* sind nebst den zugehörigen Wellenlängen der betreffenden homogenen Lichtquellen zu notiren. Man erhält so eine grosse Anzahl fest bestimmter Stellungen des Rohres *CD*, bei denen genau charakterisirte homogene Farben durch den Spalt *G* gehen, für die man dann die Drehungswinkel mit dem Polarisationsapparate in der gewöhnlichen Weise ermitteln kann. Zur Aichung des Spectralapparates lässt sich natürlich auch das Sonnenlicht mit den Fraunhofer'schen Linien verwenden. Je grösser die Rotationsdispersion ist, um so schmäler muss man die beiden Spalte *C* und *G* wählen, damit das aus dem Spalt *G* tretende Licht die genügende Homogenität besitzt. Wird die Rotationsdispersion sehr gross, so ist die Lippich'sche Methode nicht mehr anwendbar, weil dieselbe in diesem Falle eine so enge Spaltstellung erfordern würde, dass die nöthige Helligkeit des Gesichtsfeldes schwer zu erreichen wäre; man verwendet dann besser das Broch'sche und Lang'sche Verfahren.

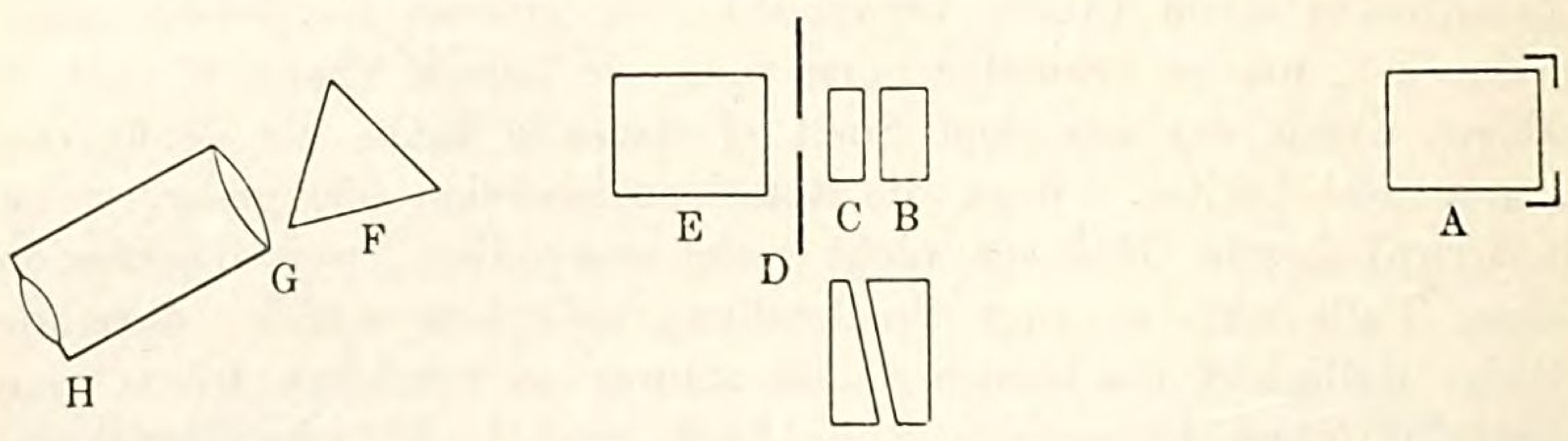
Mit dem Lippich'schen Verfahren stimmt im Princip die im Jahre 1886 patentirte Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion von Seyffart [2]) vollkommen überein. Da dieselbe aber, sowohl was die optische als auch die mechanische Construction betrifft, eine sehr complicirte ist, ohne dass dadurch die Genauigkeit der Lippich'schen Anordnung erreicht wird, so braucht auf die Seyffart'sche Methode nicht näher eingegangen zu werden. — Auch das neuerdings von Glan [3]) angegebene Spectrosaccharimeter stimmt im Princip mit dem Lippich'schen Apparate vollkommen überein, steht aber gleichfalls in Bezug auf Bequemlichkeit sowie Genauigkeit dem Lippich'schen Apparate bedeutend nach.

157. Lommel'sche Methode. — Lommel [4]) hat dem Broch'schen Verfahren durch Hinzufügen eines Quarzkeiles eine solche Anordnung gegeben, dass man wie beim Wild'schen Polaristrobometer

[1]) Proc. Roy. Soc. London **26**, 8 (1878); Pogg. Ann. Beibl. **1**, 556 (1877). — [2]) Seyffart, Wied. Ann. **41**, 113 (1890). — [3]) Glan, Wied. Ann. **43**, 441 (1891). — [4]) Lommel, Wied. Ann. **36**, 731 (1889).

(§. 103) auf das Verschwinden von Interferenzstreifen einstellt. Durch den Polarisator A (Fig. 73), dessen Hauptschnitt einen Winkel von 45^0 mit der Horizontalebene bildet, polarisirt fällt das Sonnenlicht auf den verticalen Spalt D. Dicht vor dem Spalt befindet sich ein Quarzkeil C von ca. 7 bis 8^0, dessen zur optischen Axe parallele Kante zum Spalt senkrecht gerichtet ist, und unmittelbar hinter dem Spalt der Analysator E, dessen Hauptschnitt zu dem des Polarisators gekreuzt oder parallel steht, also ebenfalls unter 45^0 zur Horizontalebene geneigt ist. Die ablenkende Wirkung des Quarzkeiles wird durch den mit ihm in entgegengesetzter Lage vereinigten Glaskeil B aufgehoben. Das aus dem Analysator kommende Licht wird durch das im Minimum der Ablenkung befindliche Prisma F zerlegt und durch die achromatische Linse G zu einem Spectrum vereinigt, das mit dem Ocular H betrachtet wird. Wie leicht begreiflich, zeigt sich nun dieses Spectrum von zahlreichen, etwas gekrümmten, dunkeln Interferenzstreifen schief zu den Fraunhofer'schen Linien durchzogen, es erscheint durch feine schwarze Linien gleichsam schräg schraffirt. Dreht man den Polarisator A um 45^0, so verschwindet die Schraffirung durch das ganze

Fig. 73.



Spectrum (Nullstellung). Schaltet man sodann zwischen A und B einen activen Körper ein, so kommen die Streifen wieder zum Vorschein. Dreht man nun den Polarisator, so findet man eine Lage, bei welcher ein verticaler heller von Schraffirung freier Streifen in das Gesichtsfeld tritt, der beim Weiterbewegen durch das Spectrum wandert. Indem man also den hellen Streifen mit den einzelnen Fraunhofer'schen Linien der Reihe nach zur Deckung bringt, so dass die Linie jedesmal die Mitte des Streifens einnimmt, und die zugehörigen Winkel am Theilkreise des Polarisators abliest, erhält man die Drehungswinkel für die betreffenden Fraunhofer'schen Linien. — Natürlich lässt sich die Lommel'sche Methode auch leicht so einrichten, dass man wie bei dem Lang'schen Verfahren mit künstlichen Lichtquellen arbeiten kann.

Auf Lommel's [1]) interessante Bestimmung der Rotationsdispersion des Quarzes mit Hülfe von Interferenzerscheinungen an einem Quarzprisma kann hier nur verwiesen werden.

[1]) Lommel, Wied. Ann. 36, 733 (1889).

158. Landolt'sche Methode mit Hülfe von Strahlenfiltern. — Während die bisher besprochenen Methoden zur Bestimmung der Rotationsdispersion einen, wenn auch nicht für Physiker, so doch für die Chemiker ziemlich complicirten Apparat erfordern, da stets die Verbindung eines Polarimeters mit einem Spectrometer nöthig ist, kommt die Landolt'sche [1]) Methode der Strahlenfilter allein mit dem Polarimeter aus. Dieselbe ist daher wegen ihrer Bequemlichkeit überall da zu empfehlen, wo auf grosse Genauigkeit verzichtet werden kann, und die Drehungswinkel unterhalb 100° bleiben. Bei der Landolt'schen Methode werden aus dem weissen Licht einer gewöhnlichen Lichtquelle mittelst absorbirender Medien alle Strahlen bis auf eine ziemlich eng begrenzte Farbe weggenommen, die je nach den absorbirenden Medien verschieden ausfällt. Führt man dann mit einer dieser ziemlich homogenen Farben Drehungsbestimmungen aus, so werden nach §. 147 die gemessenen Drehungen wieder einem gewissen optischen Schwerpunkt entsprechen, der einzig und allein von der relativen Helligkeitsvertheilung im Spectrum der betreffenden Farbe abhängig ist, vorausgesetzt, dass die Drehungen mit dem Lippich'schen Apparate ermittelt werden und die drehende Substanz alle Wellenlängen der betreffenden Farbe relativ gleich stark absorbirt. Da demnach der optische Schwerpunkt durch die weisse Lichtquelle und die absorbirenden Medien bestimmt wird und sich mit beiden ändert, so müssen, sollen die Beobachtungen der verschiedenen Forscher mit einander vergleichbar sein, die von Landolt gegebenen Vorschriften für die Strahlenfilter so genau als irgend möglich innegehalten werden. Trifft man dagegen dennoch Abänderungen, so hat man auch jedesmal unbedingt den neuen optischen Schwerpunkt zu definiren und zu ermitteln. Für die Landolt'schen Strahlenfilter dient als Lichtquelle die Auer'sche Gasglühlichtlampe (§. 140). Als absorbirende Medien werden ausschliesslich Lösungen von Körpern verwendet, welche im Handel genügend rein zu finden sind. Die Lösungen werden in cylindrische Glaströge von etwa 4 cm Durchmesser gefüllt, welche aus Ringen und aufgekitteten Planplatten bestehen. Die eine Art derselben enthält zwei Abtheilungen von je 20 mm innerer Weite, eine andere besitzt drei Zellen von 20, 15 und 15 mm Weite. Jede Abtheilung ist zum Einfüllen der Flüssigkeiten mit einer Oeffnung versehen, welche durch Glasstöpsel geschlossen wird. Die Tröge lassen sich in eine Metallfassung einschieben, die an den Ecken viereckige Platten trägt, um das Rollen zu verhindern. Diese Strahlenfilter [2]) sind stets zwischen Lichtquelle und Beleuchtungslinse des Apparates einzuschalten, und zwar ist der Null-

[1]) Landolt, Sitzungsber. d. Akad. Berlin 1894, S. 923; Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2872 (1894). — [2]) Bezugsquelle für Strahlenfilter und Chemikalien: Schmidt und Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

punkt des Apparates immer erst nach dem Einschalten zu ermitteln und für jedes Strahlenfilter von Neuem zu bestimmen, auch wenn der Halbschatten des Apparates nicht geändert worden ist (siehe §. 106). Die fünf Strahlenfilter von Landolt lassen Roth, Gelb, Grün, Hellblau und Dunkelblau durch.

Roth. Zur Erzeugung dieser Farbe dient das Chlorhydrat des Hexamethylpararosanilins, welches im Handel unter dem Namen Krystallviolett 5 BO vorkommt, und zwar sind die wasserfreien cantharidengrünen Krystalle zu nehmen. Löst man 0,05 g derselben zuerst in wenig Alkohol und verdünnt mit Wasser auf ein Liter, so giebt diese Flüssigkeit in einem Troge von 20 mm Weite ein Spectrum, das aus einem rothen Bande und einem breiten blauvioletten Theile besteht. Letzterer lässt sich durch Vorschaltung einer 20 mm dicken Schicht von Kaliummonochromatlösung mit 10 g in 100 ccm vollständig wegschaffen. Der übrigbleibende rothe Streif beginnt mit ungefähr der Wellenlänge 718 $\mu\mu$ und endigt scharf bei 639 $\mu\mu$. Mit dem Halbschatten des Polarisationsapparates kann man bis auf etwa 3^0 heruntergehen.

Gelb. Eine Auflösung von 30 g krystallisirtem Nickelsulfat zu 100 ccm absorbirt in 20 mm dicker Schicht nur die rothen Strahlen und lässt alle anderen hindurch. Fügt man eine 15 mm weite Zelle hinzu, welche Kaliummonochromatlösung mit 10 g in 100 ccm enthält, so wird Blau nebst Violett weggenommen, und es bleibt noch Orange, Gelb und Grün. Die letzte dieser Farben kann durch weitere Vorschaltung einer 15 mm dicken Schicht Kaliumpermanganatlösung von der Concentration 0,025 g in 100 ccm ausgelöscht werden. Das Spectrum ist hierdurch auf ein schmales orangegelbes Band reducirt, das aber noch etwas rothes Licht zeigt und die Wellenlängen 614 bis 574 $\mu\mu$ umfasst. Da die drei Absorptionsflüssigkeiten eine ziemliche Schwächung des Lichtes verursachen, ist man genöthigt, einen Halbschatten von 8 bis 10^0 zu nehmen.

Grün. Hierfür wird eine Combination von Kupferchlorid mit Kaliummonochromat verwendet. Eine Auflösung von 60 g $CuCl_2 + 2\,aq$ zu 100 ccm lässt in 20 mm dicker Schicht fast nur grüne und blaue Strahlen durch. Die letzteren können durch 20 mm Kaliummonochromatlösung mit 10 g in 100 ccm weggenommen werden, und es bleibt dann ein breites grünes Band, dessen Rand aber noch geringe Reste blauer Strahlen zeigt. Dasselbe enthält die Wellenlängen von 540 bis 505 $\mu\mu$. Der Halbschatten muss 3^0 und mehr betragen.

Hellblau. Zur Herstellung dieser Farbe dient die im Handel unter dem Namen Doppelgrün SF vorkommende Verbindung von Chlormethylhexamethylpararosanilinchlorhydrat mit Chlorzink, welche ein bronzeglänzendes krystallinisches Pulver darstellt. Eine wässerige Lösung von 0,02 g des Farbstoffes in 100 ccm giebt bei Anwendung des

20 mm-Troges ein Spectrum, welches aus einem schmalen rothen Bande und einem breiten grünen nebst hellblauem Theile besteht; Dunkelblau ist absorbirt. Mittelst Kupfervitriollösung von der Concentration 15 g in 100 ccm und 20 mm Dicke lässt sich der rothe Streif auslöschen, aber es ist nicht gelungen, den grünen Theil so zu entfernen, dass bloss hellblaues Licht von genügender Intensität übrigbleibt. Das Licht setzt sich daher aus grünen Strahlen von der Wellenlänge 526 bis ungefähr 494 $\mu\mu$ und hellblauen Strahlen von 494 bis 458 $\mu\mu$ zusammen. In Folge dessen erhält man auch im Polarisationsapparate keine Gleichfarbigkeit des Gesichtsfeldes; jedoch lässt sich der Wechsel der Beschattung beim Hin- und Herdrehen des Analysators noch wahrnehmen. Mit dem Halbschatten kann man bis auf etwa 3° heruntergehen.

Dunkelblau. Diese Farbe wird erzeugt durch Combination der Lösungen von Krystallviolett 5 BO mit 0,005 g in 100 ccm und Kupfervitriol mit 15 g in 100 ccm, beide in Zellen von 20 mm Weite. Die letztere Flüssigkeit absorbirt die rothen Strahlen, welche der Anilinfarbstoff durchlässt, und es bleibt nur dunkelblaues Licht von den Wellenlängen 478 bis 410 $\mu\mu$. Wegen der geringen Lichtstärke muss man einen Halbschatten von etwa 8° nehmen.

Die Absorptionsflüssigkeiten halten sich mit Ausnahme der Chamäleonlösung unverändert, doch wird es rathsam sein, die Vorrathsflaschen für die Lösungen der beiden Anilinfarbstoffe im Dunkeln aufzubewahren und die Tröge zeitweise neu damit zu füllen. Dagegen muss die Kaliumpermanganatlösung sehr häufig frisch hergestellt werden, weil sie leicht Zersetzungen ausgesetzt ist.

Da die Rotationsdispersion des Quarzes ziemlich genau bekannt ist, so lassen sich nach §. 148 die optischen Schwerpunkte der fünf Strahlenfilter leicht mit Hülfe von Quarzplatten bestimmen. Landolt hat dies gethan und gefunden, dass die fünf optischen Schwerpunkte nahe bei den Fraunhofer'schen Linien C, D, E, F, G liegen. Die folgende Tabelle ergiebt das Nähere.

Farbenfilter	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$	Fraunhofer'sche Linie	Wellenlänge in $\mu\mu$
roth = rt	665,9	C	656,3
gelb = gb	591,9	D	589,3
grün = gr	533,0	E	527,0
hellblau = hb	488,5	F	486,1
dunkelblau = db	448,2	G	430,8

Für die Drehungswinkel α von Quarzplatten gelten dann die Beziehungen:

$$1{,}032\,\alpha_{rt} = \alpha_C$$
$$1{,}010\,\alpha_{gb} = \alpha_D$$
$$1{,}026\,\alpha_{gr} = \alpha_E$$
$$1{,}011\,\alpha_{hb} = \alpha_F$$
$$1{,}091\,\alpha_{db} = \alpha_G$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen lassen sich daher die nach der Methode der Strahlenfilter gefundenen Drehungswinkel auf diejenigen umrechnen, welche den genannten Fraunhofer'schen Linien entsprechen, und zwar kann das immer geschehen, wenn die active Substanz nahezu die gleiche Rotationsdispersion besitzt wie der Quarz.

In der folgenden Tabelle sind die Herstellungen der Farbenfilter nebst ihren optischen Schwerpunkten und den Drehungswinkeln für 1 mm Quarz bei 20° zusammengestellt.

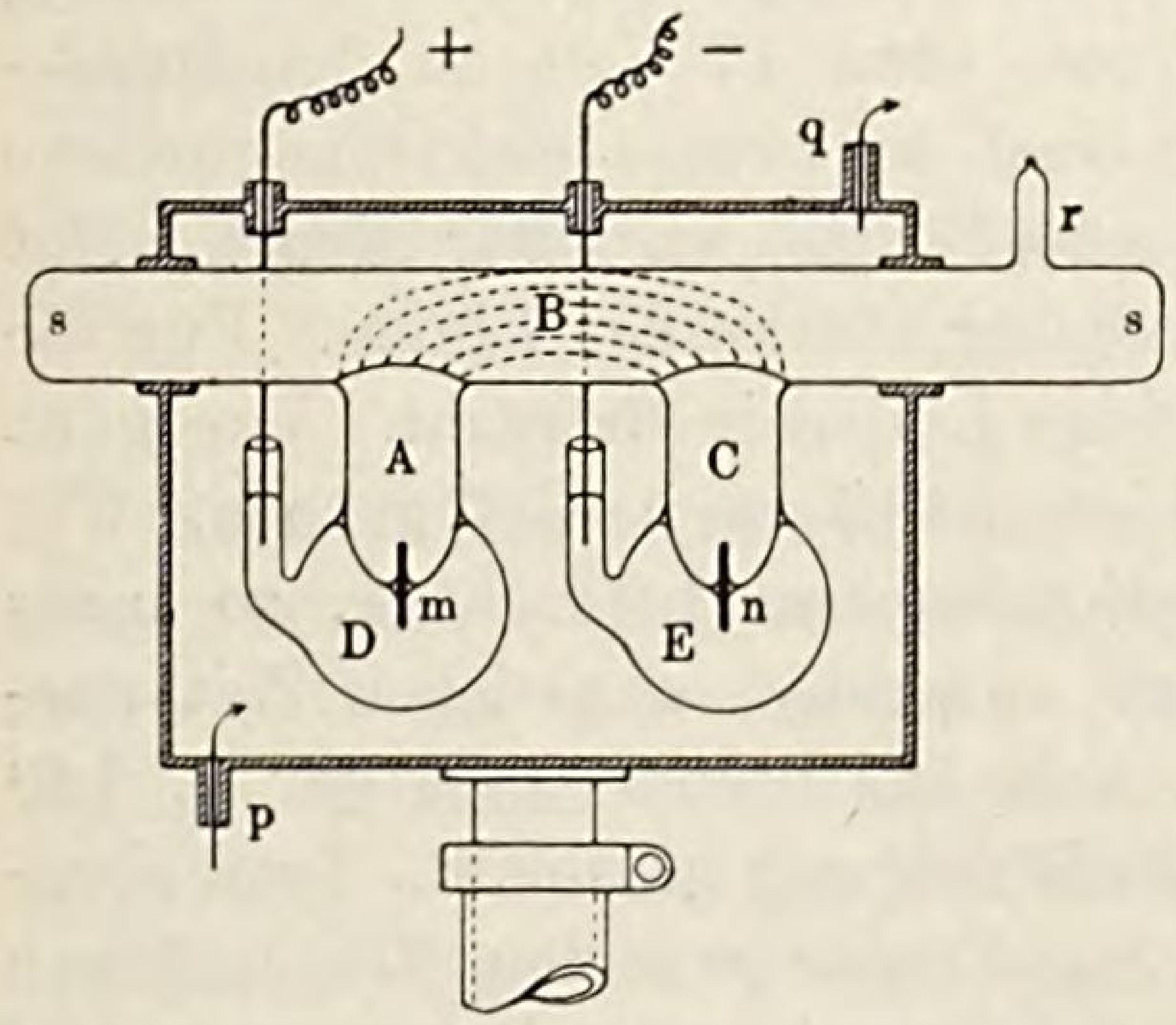
Farbe	Dicke der Schicht in mm	Wässerige Lösungen von	g Substanz in 100 ccm Lösung	Opt. Schwerpunkt in $\mu\mu$	Drehung für 1 mm Quarz
Roth	20 20	Krystallviolett 5 BO Kaliummonochromat	0,005 10	665,9	16,78°
Gelb	20 15 15	Nickelsulfat $NiSO_4 + 7\,aq$ Kaliummonochromat Kaliumpermanganat	30 10 0,025	591,9	21,49°
Grün	20 20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2\,aq$ Kaliummonochromat	60 10	533,0	26,85°
Hellblau	20 20	Doppelgrün SF Kupfersulfat $CuSO_4 + 5\,aq$	0,02 15	488,5	32,39°
Dunkelblau	20 20	Krystallviolett 5 BO Kupfersulfat $CuSO_4 + 5\,aq$	0,005 15	448,2	39,05°

159. Arons-Lummer'sche Quecksilberlampe. — Am leichtesten würde sich die Rotationsdispersion mit einem Lippich'schen Halbschattenapparate bestimmen lassen, wenn man über eine genügende Anzahl homogener Lichtquellen von verschiedenen Wellenlängen verfügen könnte. In §. 155 haben wir ausser dem Natriumlicht eine grössere Zahl homogener Lichtquellen kennen gelernt, die aber alle den Nachtheil besitzen, zu lichtschwach zu sein, um genaue Beobachtungen zu ermöglichen. Da aber in der Polarimetrie thatsächlich ein Bedürfniss nach homogenen Lichtquellen von grösserer Intensität vorhanden ist, so darf wohl als sicher angenommen werden, dass die Herstellung solcher Lichtquellen in nächster Zeit auch gelingen wird. Man dürfte z. B. zum Ziele gelangen, wenn man, ähnlich wie du Bois

aus Natriumsalzen die intensiven Natronstifte (§. 146) herstellt, in derselben Weise auch Salze anderer Metalle, wie Lithium, Thallium, Kalium, Strontium u. s. w., zu Stiften verarbeiten würde. Ein ganz besonderer Erfolg wäre es, genügend helles Cadmiumlicht zu erzeugen, da nach Michelson [1]) die vier im rothen, grünen und blauen Theile des Spectrums gelegenen Linien (643,8; 508,6; 480,0; 467,8 $\mu\mu$) einen ausserordentlich constanten optischen Schwerpunkt besitzen sollen. Zur Zeit besitzt man ausser dem Natriumlicht nur noch eine homogene Lichtquelle von grosser Lichtstärke, nämlich das Arons'sche Quecksilberlicht.

Die von Arons [2]) construirte und später durch Lummer [3]) verbesserte Quecksilberlampe [4]) ist in Fig. 74 skizzirt. Das cylindrische Rohr *B* mit platt gedrückten Endflächen *s* ist in der Mitte mit den beiden kürzeren verticalen Glasröhren *A* und *C* versehen, die unten geschlossen und mit den eingeschmolzenen Platindrähten *m* und *n* versehen sind; bei *r* ist ein engeres Rohr angeschmolzen. Nachdem das Rohr *ABC* gereinigt und getrocknet ist, füllt man *A* und *C* mit Quecksilber, zieht das Rohr *r* aus, verbindet es mit der Quecksilberluftpumpe und schmilzt es nach vollendeter Evacuation bei *r* ab. Leitet man nun bei *m* und *n* einen Strom von etwa 30 Accumulatoren in *A* und *C*, so kommt der Quecksilberlichtbogen zu Stande, wenn man durch Neigen oder Schütteln des Apparates für einen Augenblick metallischen Contact zwischen dem Quecksilber in *A* und *C* herstellt, worauf bei verticaler Stellung des Apparates der Lichtbogen von selbst geräuschlos weiterspielt. Es ist dann der ganze Querschnitt des Rohres bei *B* mit einem sehr intensiven grauweissen Licht erfüllt, das von den matt geätzten Wänden des horizontalen Rohres diffus reflectirt frei durch die Endflächen *s* austreten kann, und das um so intensiver ist, je stärker der Strom genommen wird. Sollen Ströme bis zu 10 Ampère angewendet werden, so müssen die Einschmelzstellen *m* und *n* gegen eine zu starke Erwärmung durch den Strom geschützt werden. Dazu dienen die um die unteren Enden von *A* und *C* geschmolzenen Gefässe *D* und *E*, welche ebenfalls mit Quecksilber gefüllt werden, so

Fig. 74.



[1]) Traveaux et mémoires du bureau international des poids et mesures, tome XI, Paris (1895). Michelson, J. de phys. [3] 3, 5 (1894). — [2]) Arons, Wied. Ann. 47, 767 (1892). — [3]) Lummer, Ztschr. f. Instr. 15, 294 (1895). — [4]) Bezugsquelle: Dr. Muencke, Berlin NW, Luisenstr. 58.

dass nunmehr die Platindrähte *m* und *n* auf beiden Seiten in Quecksilber tauchen. Durch die Ansatzröhren der Gefässe *D* und *E* werden die Zuleitungsdrähte von der Stromquelle zum Quecksilber geführt. Da sich bei grösserer Stromstärke wegen der grossen Wärmeentwickelung im Lichtbogen das Rohr an der Stelle *B*, wo der Bogen entsteht, in kurzer Zeit so sehr erwärmt, dass es zerspringt, so muss behufs Verhinderung des Zerspringens die Lampe mit einer Wasserspülung versehen werden, wie es aus der Figur ersichtlich ist, so dass das Wasser bei *p* ein- und bei *q* austritt. Die beiden Enden des horizontalen Rohres *B* ragen aus dem Wassermantel heraus, damit sich das in grosser Menge verdampfende Quecksilber nicht an den Endflächen *s*, sondern nur an den Seitenwänden des Rohres *B* condensire, wodurch das anderenfalls eintretende unaufhörliche Schwanken der Lichtstärke verhindert wird. Durch die in dieser Weise von fliessendem Wasser umspülte Quecksilberlampe kann man dann Ströme von 2 bis 20 Ampère schicken, ohne ein Zerspringen der Lampe befürchten zu müssen.

Trotz des continuirlichen Eindruckes der Lichterscheinung ist die Entladung eine discontinuirliche. Damit hängt es auch zusammen, dass trotz der geringen Spannung von etwa 17 Volt an den Quecksilberelektroden eine mindestens dreimal so grosse elektromotorische Kraft zur Herstellung des Bogens erforderlich ist. Der Bogen zeigt ein Linienspectrum von ausserordentlicher Stärke der Linien. Für die Polarimetrie kommen jedoch nur wenige Linien in Betracht. Von ganz hervorragender Lichtstärke ist die Linie 546,1 $\mu\mu$ im Gelbgrünen. Will man mit ihrem Licht den Polarisationsapparat beleuchten, so muss man dasselbe natürlich von all den anderen, zu gleicher Zeit ausgestrahlten Wellenlängen reinigen, was am besten nach der §. 149 beschriebenen Methode der spectralen Reinigung geschieht. Zwei ziemlich helle Linien liegen im Gelben, und zwar von den Wellenlängen 579,0 und 576,9 $\mu\mu$; da dieselben so nahe an einander liegen, so bedarf man schon einer sehr grossen Dispersion, wenn man sie wirklich trennen und zu polarimetrischen Messungen verwenden will. Indessen liegt hierfür eigentlich kein Bedürfniss vor, da ja ganz in der Nähe dieser beiden Linien die bedeutend besseren Linien des Natriumlichtes liegen. Schliesslich lässt sich vom Quecksilberlichte noch die blaue Linie 435,9 $\mu\mu$ gebrauchen; da dieselbe aber ziemlich dunkel ist, so muss man bereits einen so grossen Halbschatten nehmen, dass die Messungen ziemlich ungenau ausfallen. Hauptsächlich ist demnach für die Polarimetrie nur die Linie 546,1 $\mu\mu$ im Gelbgrünen verwendbar.

Was die Constanz der optischen Schwerpunkte der durch die Quecksilberlampe erzeugten, helleren Spectrallinien betrifft, so wird man der Lampe so lange skeptisch gegenüberstehen müssen, als nicht eingehendere Untersuchungen derselben vorliegen. Das Spectrum der Lampe ist nämlich aus ausserordentlich vielen Linien zusammengesetzt; Arons hat zwischen 623 und 404 $\mu\mu$ nicht weniger als 32 Linien be-

stimmt. So ist es denn kaum möglich, bei polarimetrischen Messungen das Licht der oben genannten vier helleren Linien so weit zu reinigen, dass von den benachbarten Linien kein Licht mehr mit in den Apparat gelangt. Demnach werden sich also, wie wir nach §. 147 wissen, die optischen Schwerpunkte, denen die gemessenen Drehungswinkel entsprechen, wohl kaum mit genügender Genauigkeit angeben lassen. Bei der hellsten im Gelbgrünen gelegenen Linie 546,1 $\mu\mu$ liegen z. B. noch sechs Linien in grösster Nähe, und zwar mit den Wellenlängen 548, 545, 543, 537, 536, 532 $\mu\mu$. Je nach der bei der spectralen Reinigung angewandten Dispersion wird mithin der resultirende optische Schwerpunkt ein verschiedener sein können. Ausserdem dürfte sich derselbe noch mit der Stärke des durch die Lampe gesandten Stromes ändern, da man wohl kaum annehmen kann, dass die Helligkeiten der verschiedenen Linien alle in demselben Verhältniss wachsen werden (siehe auch §. 150). Hinzu kommt noch, dass nach Angabe von Arons bei längerem Brennen der Lampe sich das ganze Spectrum etwa zwischen 543 und 503 $\mu\mu$ mattgrün färbt, so dass also auch Aenderungen des optischen Schwerpunktes mit der Zeit nicht ausgeschlossen sind.

B. Einrichtung der Flüssigkeitsröhren und Messung ihrer Länge.

160. Einrichtung und Verschluss der Röhren durch Deckplatten. — Die zu den Polarisationsapparaten gehörigen Röhren sollen stets aus Glas bestehen. Ist man bei besonderen Versuchen genöthigt, Metallröhren anzuwenden, so sind dieselben inwendig matt zu vergolden; sie haben den Nachtheil, dass ihre Längenänderungen mit der Temperatur viel grösser sind als die von Glasröhren. Meistens werden die Röhren in der Länge von 2 dm angefertigt, doch kommen auch kürzere von 1 dm, sowie auch längere bis zu 10 dm in Gebrauch. Der innere Durchmesser schwankt zwischen 6 und 12 mm, die Wandstärke soll ca. 2 mm betragen. Wie in §. 96 auseinandergesetzt worden ist, müssen die Flüssigkeitsröhren einen inneren Durchmesser besitzen, der noch etwa 3 mm grösser ist als das Polarisator- und Analysatordiaphragma am Apparate; anderenfalls sind die letzteren unbedingt entsprechend zu verkleinern. Die Rohrenden werden sorgfältig eben geschliffen, und hierbei ist darauf zu achten, dass die beiden Schleifflächen einander parallel und zur Rohraxe senkrecht stehen. Der von den beiden Schleifflächen gebildete Winkel sollte immer unterhalb 10′ bleiben. Für Röhren von nicht mehr als 2 dm Länge lässt sich dieser Keilwinkel sehr bequem und genau mit Hülfe des Abbe'schen Spectrometers [1])

[1]) Siehe Kohlrausch, Praktische Physik 1896, S. 178.

ermitteln. Ist der Keilwinkel von beträchtlicher Grösse, so vermag man dies auf folgende Weise zu erkennen. Man verschliesst die mit Wasser gefüllte Röhre mit planparallelen Deckgläsern, legt sie in den Polarisationsapparat und stellt das Fernrohr scharf ein. Wird dann die Röhre im Apparate gedreht, so schleudert bei grösserem Keilwinkel das Gesichtsfeld merklich.

Der Verschluss der Röhren geschieht durch planparallele Glasplatten. Man versieht zu dem Zweck die Röhren an den Enden mit Messingfassungen, auf die sich mit Diaphragmen versehene Deckel schrauben lassen, durch welche die Glasplatten gegen das Rohr angedrückt werden. Da die Deckgläser nur auf den Endflächen der Glasröhre aufliegen sollen, so muss letztere um eine Wenigkeit über die Messingfassungen hinausragen. Die Keilwinkel der Deckgläser sollten 5′ nicht überschreiten; ihre genaue Bestimmung erfolgt am besten wieder mit dem Abbe'schen Spectrometer. Damit beim Aufschrauben der Deckel kein zu grosser Druck auf die Deckplatten ausgeübt werde, legt man zwischen Glasplatte und Deckel einen Ring von Kautschuk oder weichem Leder. Trotzdem darf man aber die Deckplatten nicht zu fest anschrauben, weil die dadurch entstehende Doppelbrechung des Glases die Gleichmässigkeit des Gesichtsfeldes stört und leicht Nullpunktsverschiebungen des Apparates um mehrere Minuten hervorrufen kann. Da aber auch Glasplatten ohne Anwendung von Druck oft in Folge innerer Spannungen schon Drehungen von einer Minute und mehr erzeugen können, so ist bei allen genaueren Arbeiten den Deckplatten eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen; in der Saccharimetrie können so allein durch die Deckplatten sehr leicht Fehler von mehreren zehntel Ventzke-Graden entstehen. Fehler lassen sich nur dann ganz vermeiden, wenn man erst die Drehung der leeren, aber bereits mit den Deckplatten verschlossenen Röhre genau ermittelt, dann die Röhre durch eine dritte seitliche Oeffnung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllt und von ihrer Drehung schliesslich die mit dem richtigen Vorzeichen versehene Drehung der leeren Röhre subtrahirt.

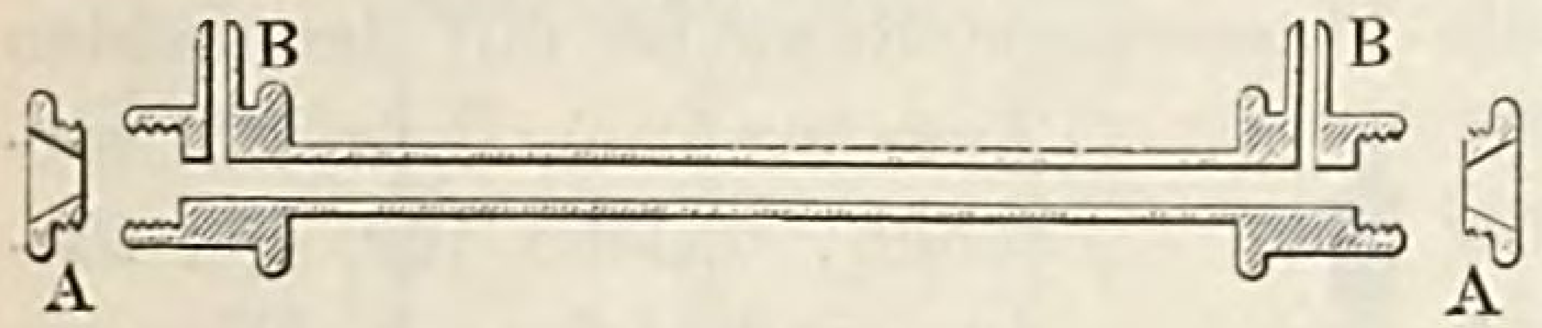
Um die Möglichkeit, die Deckgläschen durch zu festes Anziehen der Schraubenköpfe stark polarisirend zu machen, auszuschliessen, verwendet man jetzt vielfach Beobachtungsröhren mit Landolt'schem Verschluss. Bei diesen werden die Glasplatten nicht durch übergeschraubte Deckel, sondern durch aufschiebbare federnde Deckel gegen die Röhre angedrückt.

Bei Rübenuntersuchungen wird sehr viel die in Fig. 75 im Durchschnitt gezeichnete Pellet'sche Röhre für ununterbrochene Polarisation [1]) gebraucht. Dieselbe wird gewöhnlich aus Metall her-

[1]) Pellet, Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie **41**, 338 (1891). Bezugsquelle: Schmidt u. Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

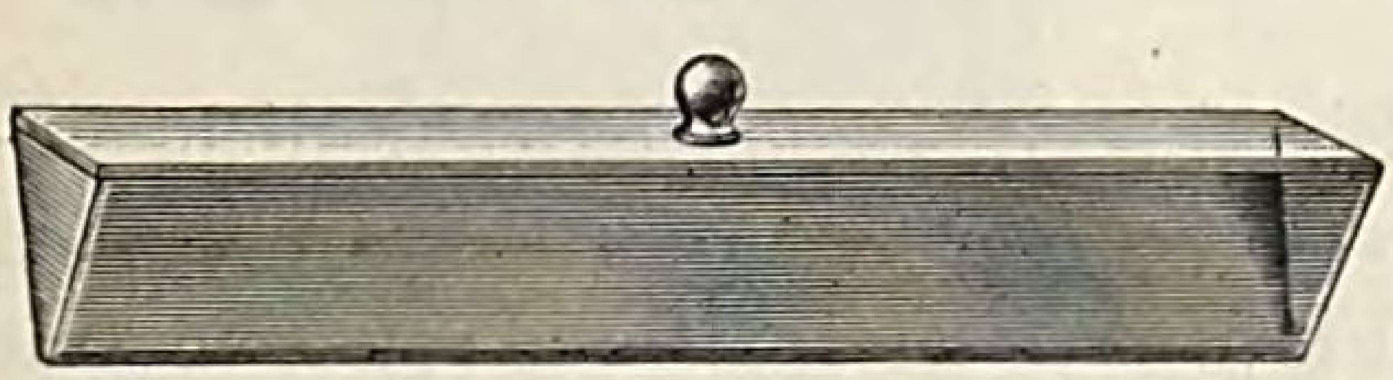
gestellt, hat Verschlüsse A mit innerer Schraube und an jedem Ende ein Ansatzrohr B dicht an den verschliessenden Glasplatten. Das eine dieser Ansatzrohre versieht man mit einem Trichter (Füllrohr), das andere mit einem Gummischlauch und einer passend gekrümmten Glasröhre (Ausflussrohr), so dass die jeweilig im Rohre befindliche Lösung durch den Druck der nächstfolgenden, in den Trichter gegossenen Lösung vollständig verdrängt wird. In dieser Weise können mit derselben Röhre viele Polarisationen rasch hinter einander ausgeführt werden; jedoch dürfen die Beobachtungen immer erst dann vorgenommen werden, wenn der alte Inhalt der Röhre durch die neue Lösung vollkommen verdrängt ist, was der Fall ist, sobald die vorher entstandenen Schlieren ganz verschwunden sind.

Fig. 75.



Stellt man nach dem Einschalten einer gefüllten Polarisationsröhre in den Apparat das Fernrohr ein, so muss das Gesichtsfeld unbedingt in seiner ganzen Ausdehnung (Begrenzung und Trennungslinien der Felder) gleichzeitig scharf erscheinen; nur dann dürfen Ablesungen gemacht werden. Bleibt die Einstellung beim Umdrehen der Röhre nicht dauernd scharf, so war entweder die Lösung nicht homogen, oder die Beobachtungsröhre unrein.

Fig. 76.



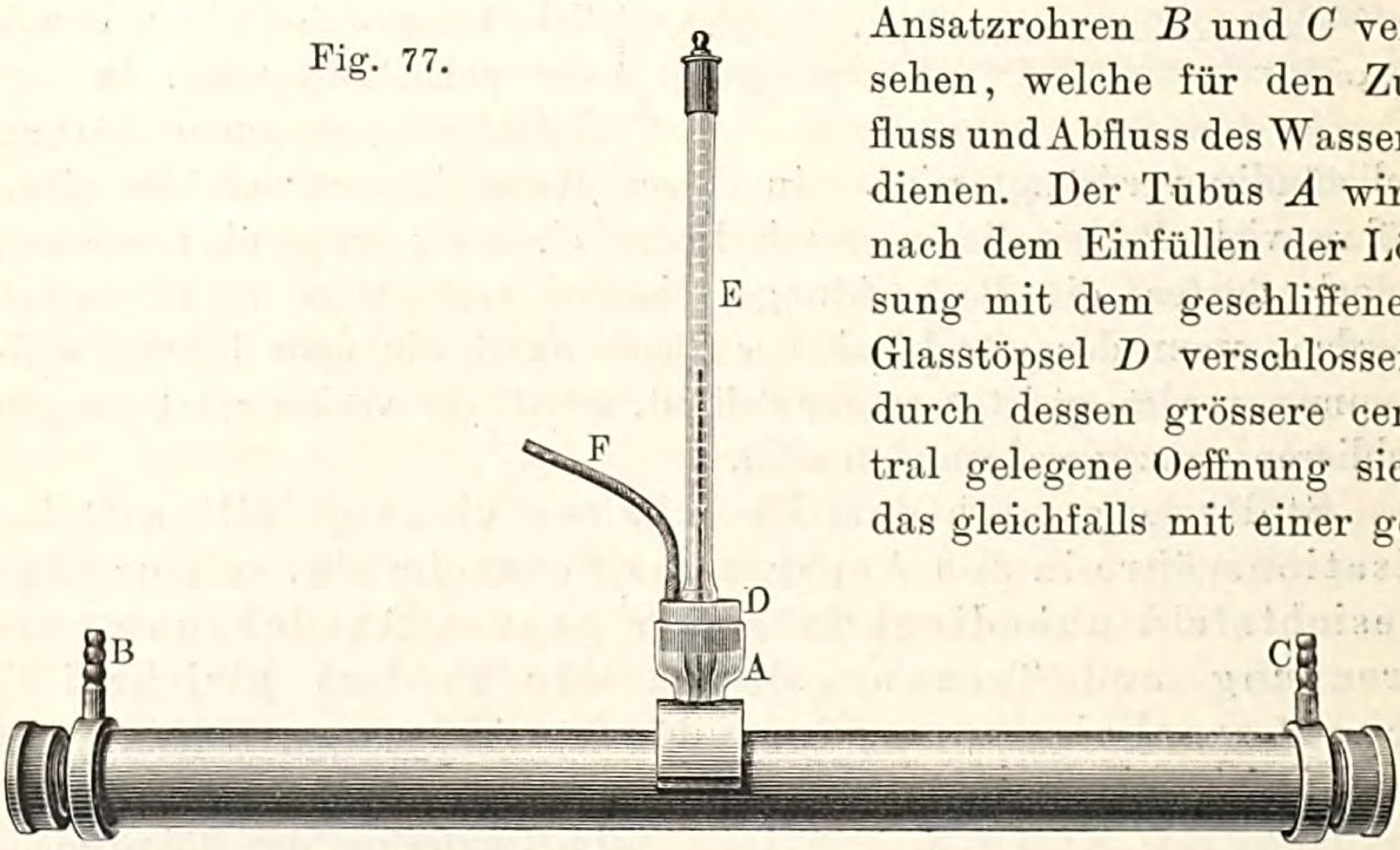
Hat man nur qualitative Messungen auszuführen, so sind zur Aufnahme der Lösungen Glaströge von der in Fig. 76 dargestellten Form [1]) zu empfehlen. Der mit Knopf versehene Deckel ist abnehmbar, während die anderen Theile mit leicht schmelzbarem Glase verbunden sind. Diese Glaströge können bequem in die Rinne h (Fig. 45) des Lippich-Landolt'schen Apparates gesetzt werden.

161. Wasserbadröhren und Wassererwärmungsapparat. — Die den Apparaten beigegebenen Röhren besitzen meist keine Umhüllung, es ist also die eingeschlossene Flüssigkeit der Wirkung der jeweiligen Lufttemperatur ausgesetzt. Da aber die Zimmertemperatur doch eine bis auf mindestens $\pm$ 3^0 unbestimmte Grösse ist, und das Rotationsvermögen der meisten Substanzen in erheblichem Grade durch die Wärme beeinflusst wird, so ist es bei allen genaueren Messungen nöthig, die Temperatur der Flüssigkeit während der Beobachtung zu beherrschen. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man die Glasröhre mit einem 3 bis 5 cm weiten Messingmantel umgiebt und durch

[1]) Bezugsquelle: Leybold in Köln.

den Zwischenraum Wasser fliessen lässt, welches vorher in einem Reservoir auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Fig. 77 zeigt eine solche Wasserbadröhre [1]). Die eigentliche Beobachtungsröhre besteht aus Glas und besitzt in ihrer Mitte den direct angeschmolzenen Thermometertubus A, der gleichzeitig zum Füllen der Röhre benutzt wird. Der Messingmantel für die Wasserumspülung ist mit den beiden Ansatzrohren B und C versehen, welche für den Zufluss und Abfluss des Wassers dienen. Der Tubus A wird nach dem Einfüllen der Lösung mit dem geschliffenen Glasstöpsel D verschlossen, durch dessen grössere central gelegene Oeffnung sich das gleichfalls mit einer ge-

Fig. 77.



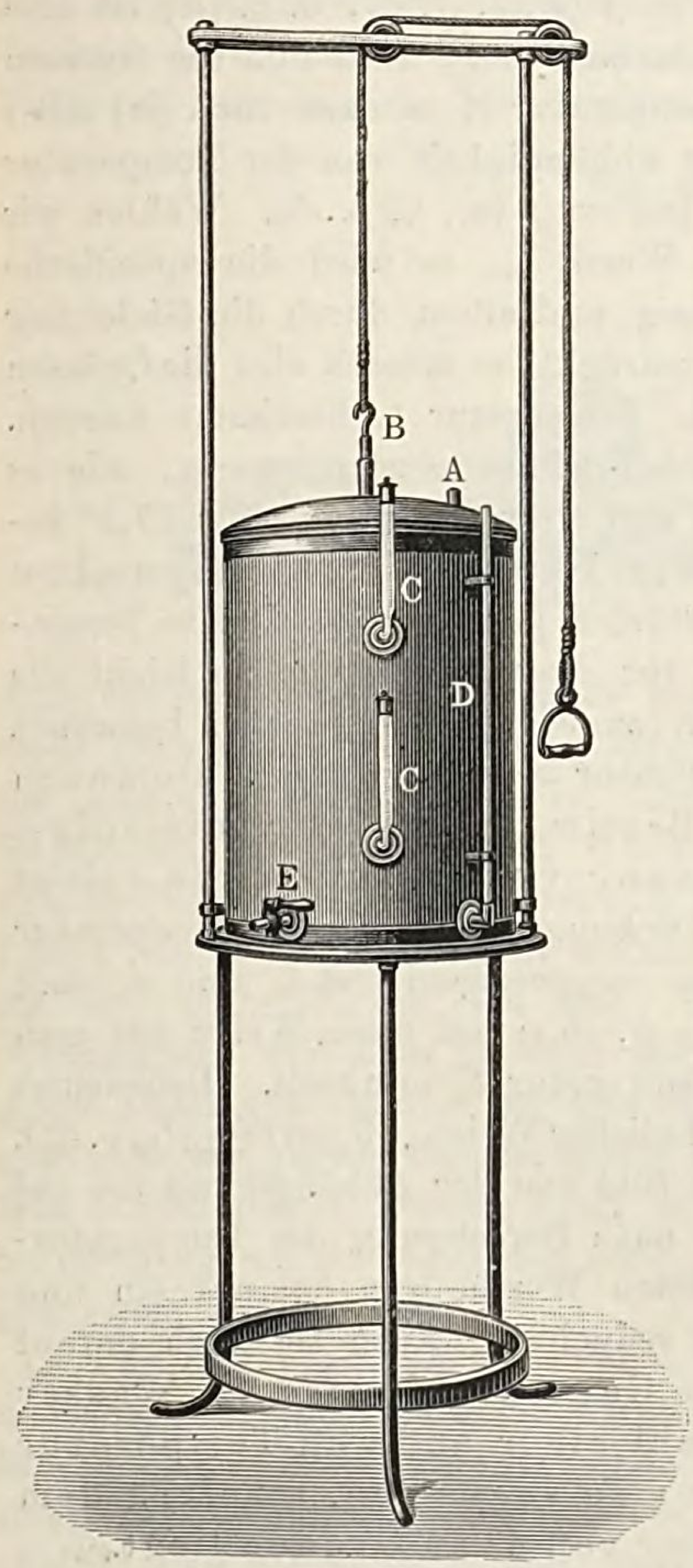
schliffenen Erweiterung versehene Einschlussthermometer E luftdicht einsetzen lässt. Das Quecksilberreservoir des Thermometers wird demnach direct von der zu untersuchenden Flüssigkeit umspült und muss so weit in die Flüssigkeit hineinragen, dass sein unterster Punkt gerade sichtbar wird, wenn man durch die Röhre hindurchsieht. Der Glasstöpsel D besitzt noch eine zweite seitliche enge Durchbohrung, in die eine Capillare eingekittet ist, über welche der Gummischlauch F gezogen ist. Durch diesen entweicht beim Einsetzen des Thermometers ein Theil der in A über der Flüssigkeit befindlichen Luft; den anderen Theil der Luft saugt man am besten auch heraus und verschliesst dann den Schlauch F mit einer Klemme. Das Thermometer E ist in zehntel Grade getheilt; natürlich hat man sich von seiner Richtigkeit zuvor zu überzeugen. Am sichersten ist es, das Thermometer in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg etwa von fünf zu fünf Grad aichen zu lassen.

Der Wassererwärmungsapparat, in dem das durch den Messingmantel der Röhre zu leitende Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, ist in Fig. 78 abgebildet [2]). Derselbe ist aus Zinkblech verfertigt, besitzt aber einen kupfernen Boden und ist behufs Verminderung der Abkühlung oder Erwärmung durch die um-

[1]) Bezugsquelle: Schmidt u. Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4. — [2]) Bezugsquelle: Dr. Rohrbeck, Berlin NW, Karlstr. 24.

gebende Luft an den Seiten und oben mit Flanell umhüllt. Der abnehmbare Deckel ist mit zwei kurzen Röhren versehen; durch die eine, *A*, geschieht die Füllung des Reservoirs mit Wasser, durch die andere geht die Stange *B* des Rührers. Letzterer besteht aus einer den ganzen Querschnitt des Wasserbehälters ausfüllenden, vielfach durchlochten Scheibe mit passenden Ausschnitten, um die Enden der in den Behälter hineinragenden, rechtwinklig gebogenen Thermometer *C* nicht zu gefährden; eine Drehung des Rührers wird durch zwei verticale, im Inneren des Behälters, an den Seitenwänden angebrachte Führungsschienen verhindert. *D* ist ein Wasserstandsrohr aus Glas, *E* eine mit Hahn versehene Ausflussöffnung, die mit dem einen Ansatz des Messingmantels der Polarisationsröhre durch einen Schlauch verbunden wird. Eine zweite in der Figur nicht sichtbare, gleichfalls mit einem Hahn versehene, grössere Ausflussöffnung dient, wenn nöthig, zum schnellen Ablassen des Wassers. Das Wasser in dem auf einem hohen eisernen Stativ stehenden Behälter wird durch untergesetzte Bunsenbrenner oder ein Schlangenrohr erwärmt. Vor Beginn des Versuches lässt man das Wasser etwa 15 Minuten lang durch die Mantelröhre fliessen und unterhält den Strom auch während der Beobachtungen. Das Mittel *t* aus den während der Ermittelung des Drehungswinkels abgelesenen Temperaturen des Thermometers im Polarisationsrohr ist dann diejenige Temperatur, auf welche alle anderen beobachteten Grössen reducirt werden müssen, wie dies der folgende Paragraph lehren wird.

Fig. 78.



162. Berechnung der specifischen Drehung unter Berücksichtigung der Temperatur. — Ist für die Lösung einer activen

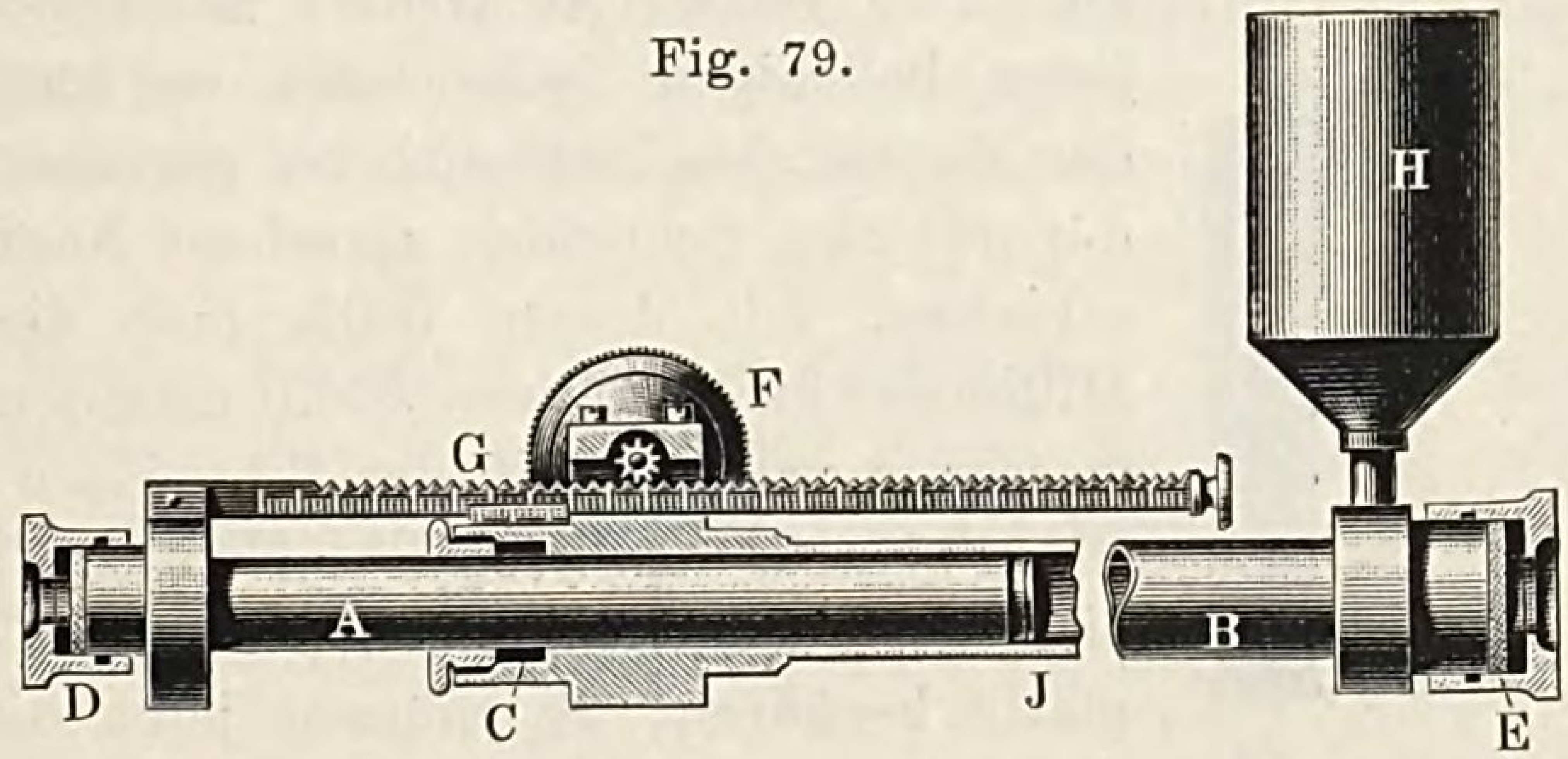
Substanz α der Drehungswinkel, l die Länge der Polarisationsröhre, p der Procentgehalt und d das specifische Gewicht, so ist nach §. 2 die specifische Drehung $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d}$. Wir wollen diese Gleichung kürzer schreiben in der Form $[\alpha] = f(\alpha, l, p, d)$, d. h. $[\alpha]$ ist eine Function von α, l, p, d. Mit Ausnahme von p sind nun die Grössen α, l und d veränderlich mit der Temperatur t, so dass auch $[\alpha]$ mit t variiren kann. Drücken wir diese Abhängigkeit von der Temperatur durch den Index t aus, so ist also $[\alpha]_t = f(\alpha_t, l_t, p, d_t)$. Wählen wir jetzt für t den ganz bestimmten Werth t_0, so wird die specifische Drehung für die Temperatur t_0 einzig und allein durch die Gleichung $[\alpha]_{t_0} = f(\alpha_{t_0}, l_{t_0}, p, d_{t_0})$ richtig ausgedrückt; es müssen also die Grössen α, l und d unbedingt alle für die Temperatur t_0 bestimmt werden. Es muss als durchaus unzulässig bezeichnet werden, wenn, wie es leider häufig geschehen ist, etwa α und l für 20°, d aber für 17,5° bestimmt werden und dann mit diesen Werthen ein $[\alpha]$ ausgerechnet wird, da dem so berechneten $[\alpha]$ natürlich gar keine bestimmte Temperatur zukommt. Nun lassen sich für die Grössen l und d leicht die Ausdehnungscoëfficienten bestimmen (zumeist sind diese schon bekannt), so dass man l und d für jede Temperatur berechnen kann. Demnach ist die Temperatur bei der Bestimmung von α diejenige, welche bei der ganzen Berechnung von $[\alpha]$ zu Grunde gelegt werden muss. Wird mithin der Drehungswinkel bei der Temperatur t_1 bestimmt (α_{t_1}), so berechnet man entsprechend erst l_{t_1} und d_{t_1} und dann schliesslich $[\alpha]_{t_1} = f(\alpha_{t_1}, l_{t_1}, p, d_{t_1})$; auf diese Weise hat man die specifische Drehung bei der Temperatur t_1 ermittelt. Beobachtet man hierauf α_{t_2}, so erhält man in ähnlicher Weise $[\alpha]_{t_2} = f(\alpha_{t_2}, l_{t_2}, p, d_{t_2})$. Auf diese Weise bekommt man ein Bild von der Abhängigkeit des $[\alpha]$ von t und kann dann schliesslich nach Berechnung des Temperaturcoëfficienten von $[\alpha]$ alle beobachteten Werthe von $[\alpha]$ auf ein und dieselbe Temperatur (zumeist 20°) reduciren. Auch sei noch darauf hingewiesen, dass das specifische Gewicht d immer auf Wasser von 4° zu beziehen ist; die Wahl einer anderen Temperatur (0° oder häufig 17,5°) ist durchaus zu verwerfen, insofern dem metrischen Maasssystem Wasser von 4° zu Grunde liegt.

163. **Schmidt-Haensch'sche Controlbeobachtungsröhre**[1]. — Die Schmidt-Haensch'sche Controlbeobachtungsröhre, deren Verwendung bereits in §. 128 besprochen worden ist, ist in Fig. 79 abgebildet. Die Röhre A verschiebt sich teleskopartig in der Röhre B, schliesst sich der inneren Wandung von B sehr genau an und ist bei C ausserdem noch durch einen Lederring gedichtet. Die

[1]) Schmidt-Haensch, Zeitschr. f. Instr. 4, 169 (1884). Bezugsquelle: Schmidt u. Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4.

Verschlüsse *D* und *E* der beiden Röhren sind gewöhnliche Schraubenverschlüsse. Die Bewegung der Röhre *A* wird durch Trieb und Zahnstange *F* vermittelt; letztere trägt eine Millimeterscala, die sich an einem an *B* befestigten Nonius *G* vorbeischiebt, so dass die zehntel Millimeter noch direct abgelesen werden können. Der abnehmbare Trichter *H* nimmt den beim Zusammenschieben der Röhre verdrängten Theil der Lösung auf. Statt die Röhre *A* bei *D* zu verschliessen, kann

Fig. 79.



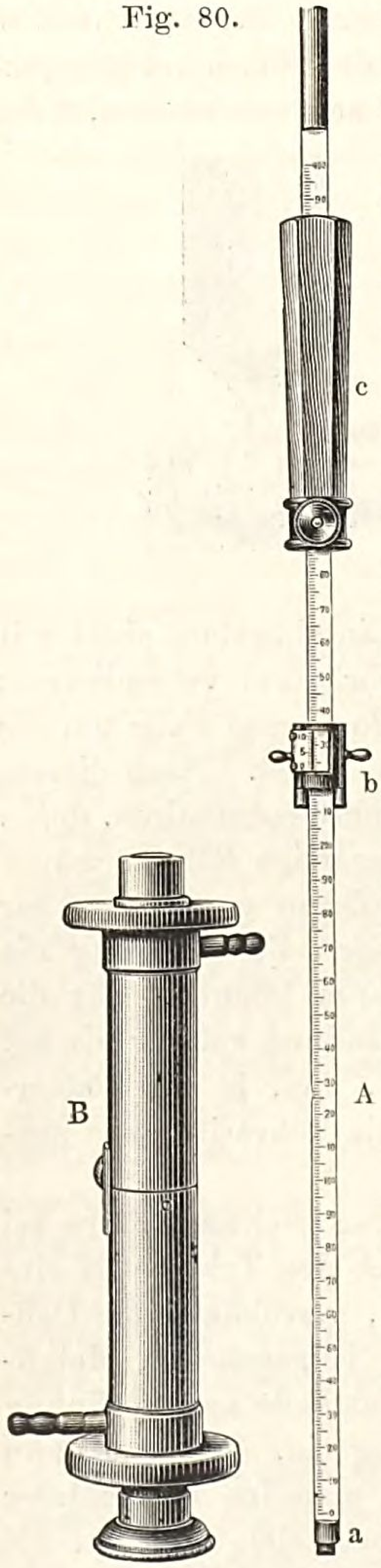
man sie auch am anderen Ende bei *J* durch Einschrauben eines mit einer planparallelen Glasplatte versehenen Diaphragmas verschliessen; die ganz ausgezogene Röhre ist dann natürlich in diesem Falle um die Strecke *DJ* kürzer, als wenn der Verschluss bei *D* ist. Nach diesem Princip (Verschluss bei *J*) lässt sich auch eine Röhre construiren, deren Länge bis auf Null verkürzt werden kann. Derartige Röhren wären für Saccharimeter, die sehr lange Röhren einzulegen gestatten, sehr vortheilhaft, weil man ja dann mit einer einzigen Zuckerlösung die ganze Fehlerbestimmung des Quarzkeiles ausführen könnte. Für die gewöhnlichen kurzen Saccharimeter ist die Anwendung solcher bis auf Null verkürzbarer Röhren nicht zu empfehlen, weil ja die Fehlerbestimmung um so ungenauer wird, je kürzer die Röhre im ganz ausgezogenen Zustande ist.

Für den praktischen Gebrauch der Controlbeobachtungsröhre sei noch bemerkt, dass man die Lösung nicht durch den Trichter *H* einführen kann. Man entfernt vielmehr denselben, verschliesst die Oeffnung für den Trichter durch einen der Röhre beigegebenen Metallstopfen, hält die Röhre in ganz ausgezogenem Zustande nach Oeffnung des Verschlusses *E* vertical und giesst die Lösung ein. Nachdem dann die Röhre bei *E* wieder verschlossen ist, setzt man bei horizontaler Lage der Röhre den Trichter *H* wieder an seine Stelle, verkürzt die Röhre ein wenig und giesst noch etwas Lösung in den Trichter nach. Um ein zu starkes Verdunsten der Lösung zu verhindern, wird es sich empfehlen, den Trichter *H* mit einem Deckel zu verschrauben, der nur ein sehr feines Loch zum Entweichen der Luft besitzt.

164. Messung der Rohrlänge. — Vielfach verlässt man sich hinsichtlich der Röhrenlängen auf die Angaben des Verfertigers. Für

alle genaueren Versuche muss aber die Rohrlänge mindestens auf 0,1 mm sicher bekannt sein, und es ist daher wünschenswerth, dieselbe selbst messen zu können. Fig. 80 stellt einen zu diesem Zwecke von Landolt construirten Längenmesser dar [1]. Derselbe ist ein metallener, mit einer Millimetertheilung versehener Maassstab *A*, der an seinem unteren Ende bei *a* eine scharfe Schneide besitzt. Der aus Holz verfertigte Griff *c* kann bequem an jeder beliebigen Stelle fixirt werden. Längs des Maassstabes lässt sich bei geringer Reibung der mit zwei Schneiden versehene Nonius *b* verschieben, mit dessen Hülfe man die zehntel Millimeter direct abliest. Stellt man den Längenmesser *A* vertical mit der Schneide *a* auf eine Glasplatte und schiebt den Nonius *b* herunter, bis seine beiden Schneiden gleichfalls die Glasplatte berühren, so müssen jetzt die beiden Nullpunkte des Maassstabes und des Nonius zusammenfallen, so dass man also Null abliest. Soll nun die Länge der Röhre *B* bestimmt werden, so verschliesst man sie an dem einen Ende mit Deckplatte und Schraube, stellt die Röhre vertical mit dem verschlossenen Ende nach unten und schiebt den Längenmesser *A* in die Röhre hinein, bis die Schneide *a* die Deckplatte berührt. Alsdann schiebt man den Nonius *b* herunter, bis seine Schneiden oben auf der Glasröhre ruhen, mit der Vorsicht, dass der Längenmesser nicht schief zu liegen kommt, und liest hierauf die Rohrlänge ab. Diese Bestimmung wiederholt man einige Male, wobei man das Rohr um 90°, 180° und 270° dreht, und nimmt dann das Mittel aus allen Beobachtungen. Soll die so erhaltene Rohrlänge bis auf etwa 0,1 mm genau sein, so muss man sich natürlich vorher von der Richtigkeit der Millimetertheilung überzeugen und vor Allem auch die Temperatur des Längenmessers in Rechnung ziehen [2].

Fig. 80.



In allen Fällen, wo man die Rohrlänge genauer als bis auf 0,1 mm kennen muss, ist als bequemstes Hülfsmittel zu empfehlen, die Längen-

[1]) Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S, Stallschreiberstr. 4. — [2]) Prüfungen von Maassstäben und Bestimmungen ihrer Theilungsfehler führt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zu Charlottenburg aus.

messung der Röhre direct in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg ausführen zu lassen. Die Längen von Polarisationsröhren werden dort mittelst eines Comparators bis auf 0,01 bis 0,02 mm sicher ermittelt.

Bestimmt man den Drehungswinkel einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, so muss die Längenveränderung der Röhre in Betracht gezogen werden. Hierbei genügt es, als linearen Ausdehnungscoëfficienten pro 1^0 für Glas $\beta = 0{,}000\,008$ und für Messing $\beta = 0{,}000\,019$ anzunehmen. Ist die Länge der Röhre bei 20^0 gleich l_{20^0}, so berechnet sich ihre Länge bei t^0 aus der Gleichung:

$$\text{(I)} \qquad l_t = l_{20^0} + l_{20^0}\beta\,(t - 20).$$

Misst z. B. eine Glasröhre bei der Temperatur 20^0 genau 200 mm, so würde hiernach ihre Länge bei 30^0 gleich 200,016 mm sein. Diese Correction kommt also nur bei starken Temperaturveränderungen und langen Röhren in Betracht.

C. Bestimmung des Procentgehalts der Lösungen.

165. Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum. — Die Bestimmung des Procentgehaltes durch Abwägen soll im Folgenden so behandelt werden, dass dieselbe eine möglichst genaue wird. Wenn dagegen bestimmte Zwecke eine geringere Sorgfalt in der Arbeit erlauben, so kann man ja leicht die Verfahrungsweisen vereinfachen. Da alle Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt werden müssen, so sollen zuerst die hierzu nöthigen Formeln zusammengestellt werden. Vorausgesetzt sei dabei, dass die Wägungen mit einer der zu chemischen Analysen gebräuchlichen Wagen geschehen, die bis auf etwa $\pm$ 0,1 mg richtige Massenbestimmungen gestatten.

Betreffs der Ausführung der Wägungen selbst seien nur einige wichtige Punkte berührt. Die Temperaturen des Gewichtssatzes, des zu wägenden Körpers und der Luft im Wagekasten dürfen nur wenig gegen die Lufttemperatur des Zimmers differiren. Ein Gefäss mit Chlorcalcium stelle man im Wagekasten nicht auf, da ein Trockenhalten der Luft im Gehäuse der Wage während der Zeit der Wägungen doch nicht möglich ist; höchstens bringe man das Chlorcalcium zum Schutze gegen Rost in den Wagekasten, so lange die Wage nicht gebraucht wird. Alle Wägungen führe man nach der Schwingungsmethode mit jedesmaliger Bestimmung des Nullpunktes und der Empfindlichkeit der Wage aus; abgesehen von der grösseren Genauigkeit erfordern die Wägungen nach der Schwingungsmethode, wenn man sich erst einmal an sie gewöhnt hat, auch kürzere Zeit als die genaue Einstellung mittelst des Reiters. Man hat immer drei oder fünf Umkehrpunkte zu beobachten. Behufs Bestimmung der Fehler des Massensatzes braucht man nur eins der Gewichtstücke mit einem

Normalgewicht zu vergleichen[1]; die Fehler aller anderen Gewichtstücke kann man dann selbst leicht mit genügender Genauigkeit ermitteln. Die Correctionstabelle des Massensatzes klebe man auf den Wagetisch und notire stets zu jeder Wägung gleich die Summe der Fehler der bei der Wägung gebrauchten Gewichtstücke. Alles Nähere findet sich in Kohlrausch, Praktische Physik 1896, S. 41 bis 53.

Bei der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum bedarf man der Kenntniss der Luftdichte λ (Masse von 1 ccm in Grammen) während der Wägung. Die Luftdichte λ ist eine Function der Temperatur t der Luft im Wagekasten, des auf 0^0 zu reducirenden Barometerstandes b in Millimetern und der Tension e des Wasserdampfes der Luft:

$$\lambda = \frac{0{,}001\,293}{1 + 0{,}00367\,t}\,\frac{b - 0{,}375\,e}{760}.$$

Da in Norddeutschland e fast immer zwischen 3 und 15 mm beträgt, so genügt es, $e = 9$ mm zu setzen, so dass man erhält:

(I) $$\lambda = \frac{0{,}001\,293}{1 + 0{,}00367\,t}\,\frac{b - 3{,}4}{760}.$$

Der durch die Inconstanz von e verursachte Fehler in λ beträgt im Maximum $\pm$ 0,000004. Misst man den Barometerstand nicht in demselben Stockwerke, in welchem man die Wägungen ausführt, so hat man an b noch eine Correction anzubringen, indem b auf 1 m Erhebung um 0,1 mm abnimmt. Beobachtet man dann t bis auf $0{,}5^0$ und b bis auf 1 mm genau, so bekommt man mittelst der Gleichung (I) die Luftdichte λ bis auf etwa $\pm$ 0,000008 richtig. Im Mittel beträgt λ $= 0{,}00119$ und schwankt zwischen den Grenzen 0,00113 und 0,00125.

Um die Ungleicharmigkeit der Wage zu eliminiren, wägt man den Körper, dessen absolute Masse bestimmt werden soll, einmal auf der linken Schale, das andere Mal auf der rechten. Bezeichnen m_1 und m_2 in beiden Fällen die Gewichtstücke, welche dem Gewicht des Körpers das Gleichgewicht halten, so ist das richtige Gewicht m des Körpers in der Luft

(II) $$m = \frac{m_1 + m_2}{2}.$$

Die so gefundene Masse m des Körpers hat man nun noch auf den leeren Raum zu reduciren. Ist s die Dichte des Körpers und σ die Dichte der Gewichtstücke, so ist die gesuchte Masse M des Körpers im leeren Raume

$$M = m + m\lambda\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma}\right)$$

oder in für die Rechnung geeigneterer Form

[1]) Die Normal-Aichungscommission zu Berlin führt derartige Vergleichungen aus.

(III) $$M = m + m\lambda \frac{\sigma - s}{\sigma s}.$$

Zumeist bestehen die Gewichtstücke aus Messing, für welches $\sigma = 8{,}4$ gesetzt werden kann; der Umstand, dass die kleineren Gewichtstücke aus Platin oder Blech statt aus Messing bestehen, hat keinen Einfluss mehr auf den Werth von M. Bezüglich der Dichten s schlage man Landolt und Börnstein's Tabellen 1894, S. 114 bis 234 nach, aus denen man auch auf S. 10 die Werthe für $\lambda \frac{\sigma - s}{\sigma s}$ entnehmen kann.

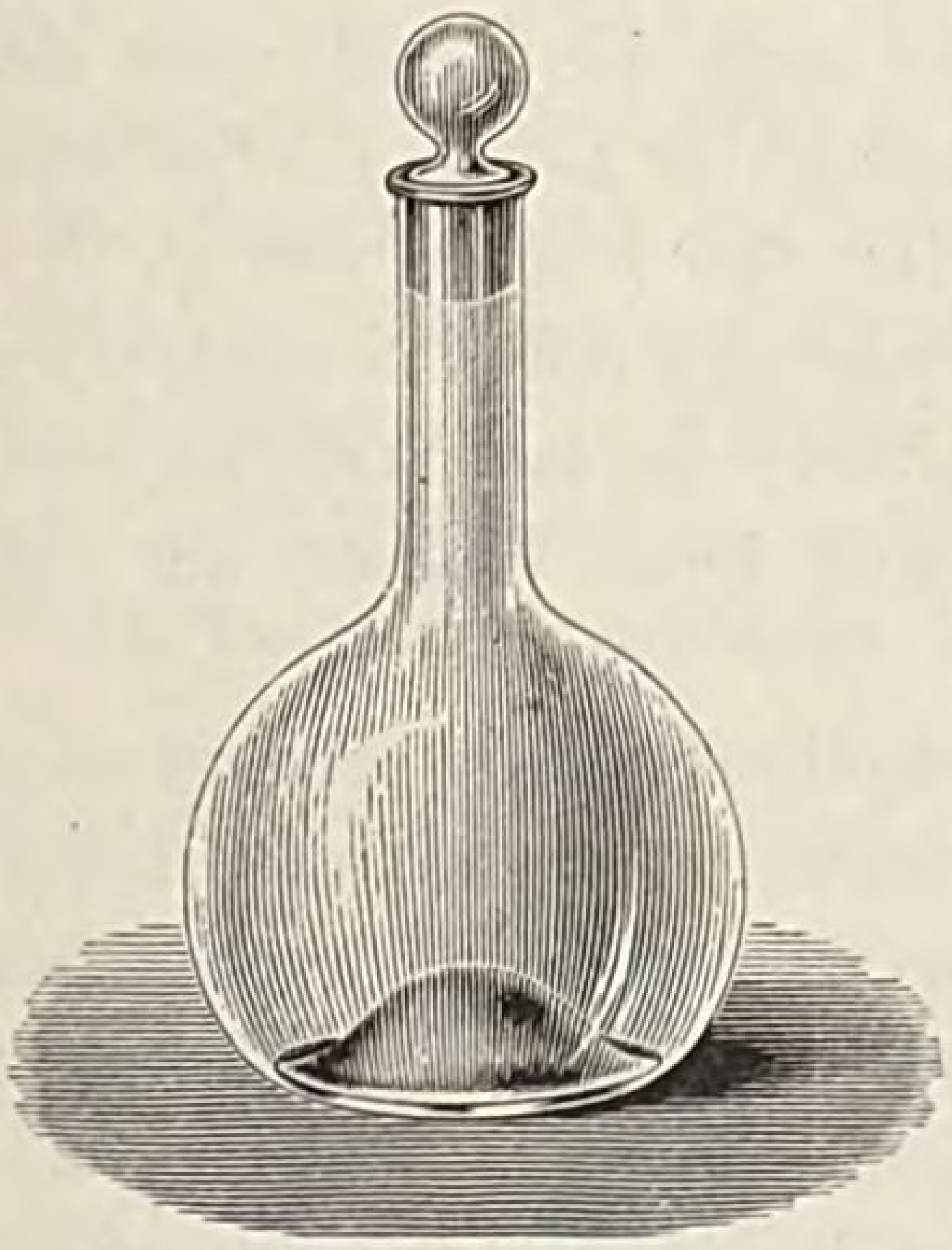
Ist m die scheinbare Masse des Körpers in Luft von der Dichte λ und m' die scheinbare Masse desselben Körpers in Luft von der Dichte λ', so folgt aus (III):

(IV) $$m' = m + m\,(\lambda - \lambda') \frac{\sigma - s}{\sigma s}.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man also die bei irgend einer Luftdichte λ gefundene Masse des Körpers umrechnen auf irgend eine andere gegebene Luftdichte λ'.

166. Herstellung der Lösungen durch Abwägen. — Man benutzt hierzu am besten kleine mit Glasstöpsel verschliessbare Kölbchen von 20 bis 150 ccm Inhalt, welche einen weiten Hals besitzen (Fig. 81). Nach Reinigung des Kölbchens mit Wasser und Ausspülen mit Alkohol wird das Kölbchen getrocknet, indem man längere Zeit Luft mittelst der Wasserpumpe hindurchsaugt. Hierauf wird nach dem vorigen Paragraphen (II) die scheinbare Masse m des Kölbchens in Luft ermittelt, wobei die Luftdichte gleich λ sei. Nunmehr bringt man den einen Bestandtheil A der Lösung in das Kölbchen; soll eine bestimmte Menge von A abgewogen werden, so ist es bequemer, hierfür zunächst eine offene gröbere Wage zu benutzen und nachher mittelst der Analysenwage die wirklich angewandte Quantität genau zu ermitteln. Nach (II) erhält man dann das scheinbare Gewicht n des Kölbchens mit Substanz A in Luft, wobei die Luftdichte gleich λ' sei. Nachdem man nach (IV) mit Hülfe von m, λ und λ' die scheinbare Masse m' des Kölbchens bei der Luftdichte λ' berechnet hat[1]), bekommt man als scheinbare Masse n_1 des Bestandtheiles A bei der Luftdichte λ':

Fig. 81.



$$n_1 = n - m'.$$

[1]) Dichte des Glases gleich 2,5.

n_1 reducirt man nun nach (III) auf den leeren Raum und erhält so schliesslich als wirkliche Masse M_1 von A:

$$M_1 = n_1 + n_1 \lambda' \frac{\sigma - s_1}{\sigma s_1}.$$

Jetzt wird der zweite Bestandtheil B der Lösung in das Kölbchen gebracht und durch Schütteln dafür gesorgt, dass die entstehende Lösung eine homogene wird. Genau so, wie M_1 ermittelt wurde, bestimmt man nun die wirkliche Masse M der aus A und B bestehenden Lösung, wobei man bei der Reduction auf den leeren Raum nach (III) für s die Dichte der Lösung zu setzen hat. Die wirkliche Masse M_2 des Bestandtheiles B ist dann

$$M_2 = M - M_1.$$

In entsprechender Weise verfährt man, wenn noch weitere Bestandtheile zugesetzt werden. Besteht die Lösung nur aus den Bestandtheilen A und B, wo B das Lösungsmittel ist, so ist der Procentgehalt p der Lösung an activer Substanz A:

$$\text{(V)} \qquad p = \frac{100 M_1}{M}.$$

Es ist zu beachten, dass p sowie die Procentmenge an Lösungsmittel $q = \frac{100 M_2}{M} = 100 - p$ ganz unabhängig von der Temperatur sind; der Procentgehalt p giebt daher schon allein unzweideutig die Zusammensetzung der Lösung an, die Lösung wird durch p vollkommen definirt. Es empfiehlt sich deswegen, wenn man die Aenderung der specifischen Drehung mit wachsender Verdünnung der Lösung bestimmt, die specifische Drehung als Function entweder von p oder von q, wie dies auf S. 5 geschehen ist, und nicht als Function der Concentration darzustellen. — Dient Wasser als Lösungsmittel, so ist dasselbe stets zuvor tüchtig auszukochen, um alle Luft aus dem Wasser zu entfernen.

Man kann so, wenn nöthig, den Procentgehalt p mit sehr grosser Genauigkeit ermitteln. Stellt man z. B. durch Abwägen angenähert die in der Saccharimetrie häufig gebrauchte Normalzuckerlösung her, deren Procentgehalt an Rohrzucker nahe 23,7 ist, und füllt sie dann in das Polarisationsrohr, wobei ja ein geringer Theil des Wassers verdunsten wird, so lässt sich der Procentgehalt der in der Röhre befindlichen Lösung, unter Anrechnung aller systematischen Fehler, noch bis auf $^1/_{10000}$ seines Betrages, d. h. bis auf $\pm$ 2 bis 3 Einheiten der dritten Decimale genau angeben. Hätte man dagegen die Wägungen nicht auf den leeren Raum reducirt, so würde der Procentgehalt bereits um eine Einheit der zweiten Decimale zu gross ausgefallen sein.

167. Veränderung des Procentgehaltes beim Filtriren der Lösungen. — Diese grosse Genauigkeit im Procentgehalte liegt

jedoch nicht mehr vor, sowie man wegen Trübung der Flüssigkeit genöthigt ist, dieselbe zu filtriren, indem dann durch die theilweise Verdunstung des Lösungsmittels der Procentgehalt an nicht flüchtiger activer Substanz sich erhöhen wird. Um über die Grösse der hierdurch entstehenden Fehler ein Urtheil zu gewinnen, wurden einige Versuche angestellt, und zwar zum Theil in der Weise, dass man den ganzen Filtrirapparat auf die Wage brachte, oder anderentheils durch Ermittelung des Gehaltes vor und nach der Filtration. Es wurden stets Sternfilter von schwedischem Papier benutzt, und Trichter sowie Gefässe möglichst bedeckt gehalten.

Wässerige Flüssigkeiten: a) 43,131 g Wasser filtrirten in 4 Minuten und verloren 0,019 g durch Verdunstung. Lufttemperatur 18°. — 99,614 g Wasser filtrirten in 11 Minuten mit einem Verlust von 0,041 g. Temperatur 20°. Hiernach würde bei der Filtration von ca. 40 bis 100 g einer z. B. 10procentigen Lösung der Procentgehalt um die Grösse 0,004 zunehmen. — b) Bei der 3 Minuten dauernden Filtration von 50 ccm einer wässerigen Lösung von Silbernitrat erhöhte sich der Gehalt von 9,708 auf 9,713 Proc. Temperatur 24°. Die Zunahme beträgt also 0,005, was mit den ersteren Versuchen übereinstimmt.

Alkoholische Flüssigkeiten: a) 31,007 g Alkohol von 94 Proc. filtrirten in 4 Minuten und verloren 0,067 g durch Verdunstung. Temperatur 18°. — 71,494 g desselben Alkohols filtrirten in 10 Minuten und verloren 0,114 g. Temperatur 19°. Hätten die obigen Mengen Flüssigkeit noch 10 Proc. active Substanz gelöst enthalten, so würde dieser Werth durch die Filtration nach dem ersten Versuche auf 10,019, nach dem zweiten auf 10,014 gestiegen sein. — b) 50 ccm einer Lösung von Silbernitrat in Alkohol von 78 Proc. filtrirten in 10 Minuten (Temperatur 23°), und es erhöhte sich der Procentgehalt von 9,686 auf 9,714, bei einem anderen Versuche auf 9,736, also um 0,03 bis 0,05.

Nimmt man an, dass die Verdunstung unabhängig vom Procentgehalt der Lösungen und ferner proportional der filtrirten Flüssigkeitsmenge sei, was beides aber nur ungefähr richtig ist, so lässt sich aus den obigen Versuchen schätzen, dass bei wässerigen Lösungen nach der Filtration der Gehalt für je 10 Proc. Substanz etwa um die Grösse 0,005 und bei alkoholischen um 0,03 bis 0,05 zugenommen hat.

Diese Vermehrungen des Procentgehaltes können also bei concentrirten Lösungen sehr beträchtlich werden, und wenn Alkohol als inactives Lösungsmittel dient, schon die erste Decimale um mehrere Einheiten ändern. Es sind somit die Filtrationen so viel wie möglich zu vermeiden.

D. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

168. Einrichtung und Gebrauch des Pyknometers. — Das specifische Gewicht oder die Dichte eines Körpers ist das Verhältniss seiner Masse zu der Masse eines gleichen Volumens Wasser von 4°. Die Wahl einer anderen Temperatur ist unzulässig. Ist der Körper homogen, so ist das specifische Gewicht zugleich die Masse der Volumeneinheit, wobei natürlich Gramm und Cubikcentimeter zusammengehören.

Die Dichten fester Körper kommen in der Polarimetrie fast nur bei der Reduction der Wägungen auf den leeren Raum in Betracht, und es brauchen daher die betreffenden Methoden hier nicht besprochen zu werden. Es sei auf Kohlrausch, Praktische Physik 1896, S. 57 bis 60 verwiesen und nur noch bemerkt, dass für die hier in Betracht kommenden Fälle die von Retgers ausgebildete Methode des Schwebens die genauesten Resultate liefert.

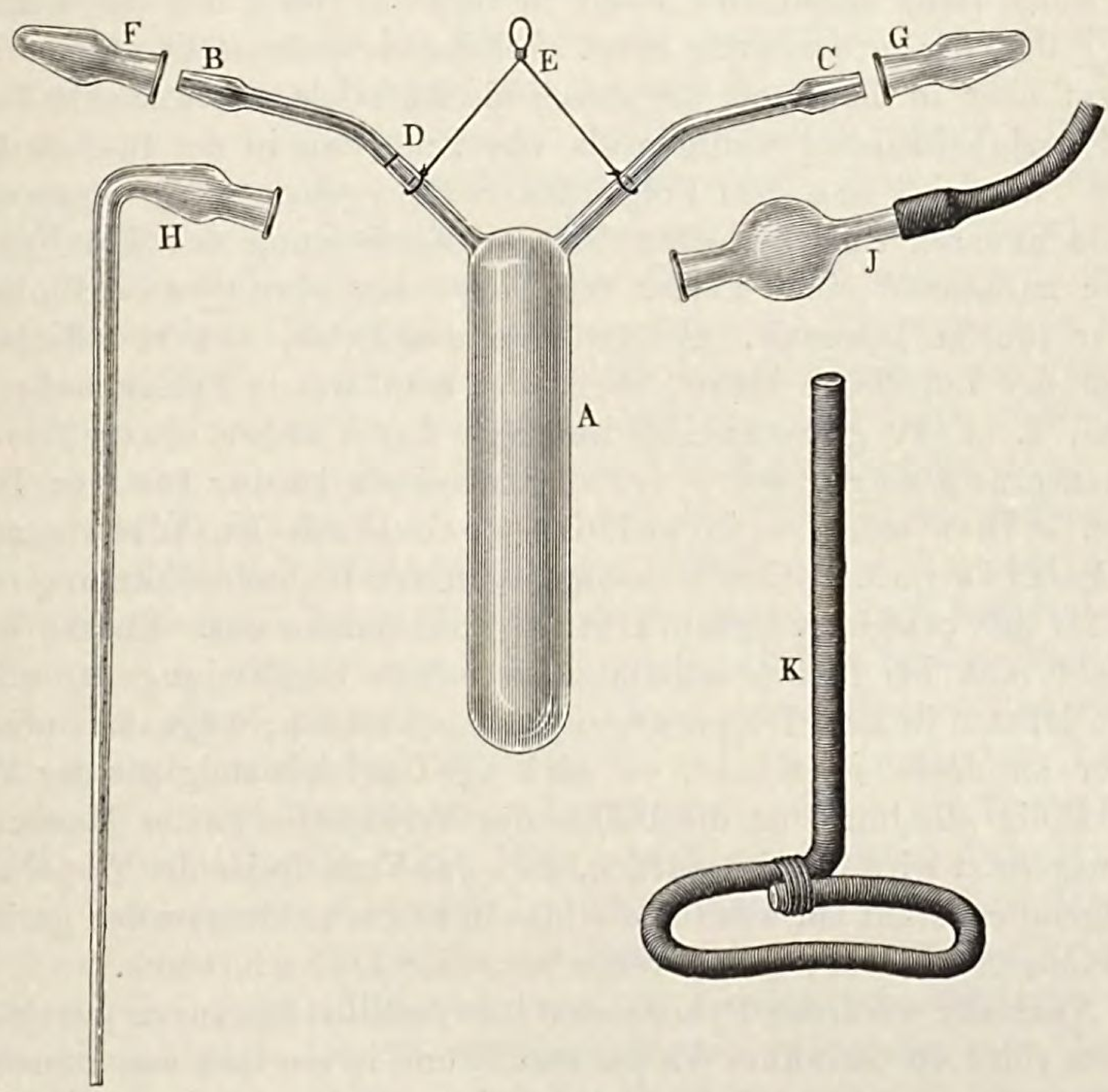
Die Dichten von Flüssigkeiten können mittelst des Pyknometers, der Mohr'schen Wage und des Aräometers ermittelt werden. Die beiden letzten Methoden erfordern aber grössere Flüssigkeitsmengen und sind bei Lösungen nur dann anwendbar, wenn die Verdunstung des Lösungsmittels eine sehr geringe ist; da sie überdies leicht mit vielen systematischen Fehlern behaftet sein können und auch nicht die Genauigkeit geben, die ohne jede Mühe mit dem Pyknometer zu erreichen ist, so werden Mohr'sche Wage und Aräometer nur noch in der Technik für genäherte Bestimmungen verwendet, während für wissenschaftliche Untersuchungen allein das Pyknometer gebraucht werden kann.

Mit dem Pyknometer ermittelt man die Masse eines bestimmten Volumens. Von den verschiedenen Arten der Pyknometer liefert unstreitig das zuerst von Sprengel[1]) angegebene die genauesten Resultate. Die zweckmässigste Form desselben ist in Fig. 82 abgebildet. Das Pyknometergefäss A fasst etwa 15 ccm und besteht aus ziemlich dünnem Glase. An seinem oberen Ende sind die beiden, in der Mitte geknickten Haarröhrchen B und C angeschmolzen, deren Enden geschliffen sind. Der innere Durchmesser der Capillaren ist ungleich; bei der einen B, welche zugleich mit einer Marke D versehen ist, beträgt er etwa 0,9 mm, bei der andern C weniger und zwar gegen 0,4 mm. Um das Pyknometer an die Wage hängen zu können, versieht man es, wie aus der Figur ersichtlich, mit dem Platindraht E. Um während des Wägens Verdunstung und bei Temperaturzunahme ein etwaiges Heraustreten der Flüssigkeit zu verhindern, können die Enden B und C des Pykno-

[1]) Sprengel, Pogg. Ann. **150**, 459 (1873).

meters mit den beiden geschliffenen Glashütchen *F* und *G* verschlossen werden. Zum Unterschied von *G* ist das Glashütchen *F* an seiner Spitze durch eine blaue Glasperle markirt, weil es auf die mit der Marke *D* versehene Capillare zu stecken ist. Behufs Einsaugung der Flüssigkeit lässt sich an das weitere Haarröhrchen *B* das aufgeschliffene, gebogene Glasrohr *H* und an die engere Capillare *C* die mit einem

Fig. 82.



Stück Kautschukschlauch verbundene, gleichfalls aufgeschliffene Glaskugel *J* ansetzen. Das bestimmte Volumen des Pyknometers, das stets mit Flüssigkeit gefüllt wird, reicht dann von der Spitze *C* bis zur Marke *D*, und dasselbe ändert sich nur wegen der Ausdehnung des Glases mit der Temperatur.

Das Reinigen und Trocknen des Pyknometers geschieht mit Hülfe von destillirtem Wasser und Alkohol, welch letzterer durch einen Luftstrom zum Verdampfen gebracht wird. Die scheinbare Masse des leeren Pyknometers nebst den beiden Glashütchen *F* und *G* in Luft ist dann eine bis auf etwa $\pm$ 0,2 mg constante Grösse, die Schwankungen wegen der Veränderlichkeit der Luftdichte eingerechnet. Bei der Bestimmung der Dichten ist es nicht nöthig, auf die wechselnde Dichte der Luft Rücksicht zu nehmen, wie sich aus der folgenden Fehlerrechnung für die Dichte 1,1 ergiebt. Die grössten Abweichungen

der Luftdichte von ihrem Mittelwerthe 0,00119 oder 0,0012 sind etwa ± 0,00005. Da die Auswägung des Pyknometers mit Wasser gewöhnlich nicht bei jeder Dichtebestimmung von Neuem ausgeführt wird, so kann die Luftdichte bei der Bestimmung der Flüssigkeitsdichte einen maximalen Fehler im Betrage von etwa ± neun Einheiten in der fünften Decimale erzeugen; hierbei ist jedoch noch vorausgesetzt, dass man das leere Pyknometer vor jeder Dichtebestimmung neu wägt und somit seine scheinbare Masse in Luft höchstens mit einem Fehler von ± 0,05 mg in Rechnung setzt. Seltene Ausnahmefälle abgerechnet, beträgt aber in der Regel der durch die Luftdichte verursachte Fehler der Flüssigkeitsdichte weniger als vier Einheiten in der fünften Decimale. Wie sich aus dem Folgenden noch ergeben wird, verursachen all die anderen Unsicherheiten bei der Ermittelung der Flüssigkeitsdichte zusammen einen Fehler der Dichte von etwa ± zwei Einheiten in der fünften Decimale. Addirt man den Fehler von vier Einheiten wegen der Luftdichte hinzu, so ist der resultirende Fehler sechs Einheiten, d. h. für gewöhnlich beträgt der Fehler einer Dichtebestimmung nur etwa ± sechs Einheiten in der fünften Decimale, selbst wenn man auf die wechselnde Luftdichte nicht Rücksicht nimmt; diese Genauigkeit in der Dichtebestimmung reicht aber für alle polarimetrischen Arbeiten vollkommen aus. Ebenso wenig braucht man bei Dichtebestimmungen behufs Ermittelung der scheinbaren Massen in Luft Doppelwägungen auszuführen; wägt man nämlich immer an derselben Schale, so wird die Ungleicharmigkeit der Wage vollständig eliminirt, da die Dichte das Verhältniss zweier Massen ist; vorausgesetzt wird dabei natürlich, dass das Verhältniss der Wagebalken genügend constant ist, was für die hier in Betracht kommenden geringen Belastungen bei einer guten Wage stets der Fall sein sollte.

Nunmehr wird das Pyknometer mit destillirtem, zuvor durch Auskochen von Luft befreitem Wasser gefüllt und in ein Bad von constanter Temperatur gebracht. Als Wasserbad dient am besten eine cylindrische Glasschale von mehreren Litern Inhalt, die in eine runde Holzwanne gesetzt wird, deren Boden mit einer dicken Schicht Watte belegt ist; der Zwischenraum an den Seiten zwischen Glasschale und Holzwanne wird gleichfalls mit Watte ausgefüllt. Bei Temperaturen zwischen 15° und 25° bleibt dann die Temperatur des Wasserbades während einer halben Stunde bis auf wenige hundertstel Grade constant. Auf dem Rande der Holzwanne befestigt man ein Stativ mit zwei beweglichen Armen. Der eine trägt den Halter K (Fig. 82, a. v. S.), den man sich durch passende Biegung eines Glasstabes oder auch eines dicken mit Seide übersponnenen Kupferdrahtes herstellt, der andere Arm des Stativs trägt ein Thermometer. Das Pyknometer hängt man in den Halter K hinein und senkt denselben so weit, dass das Pyknometer bis zur Marke D sich in dem Wasserbade befindet. Das in zehntel Grade getheilte Thermometer, das zuvor auf seine Richtigkeit (siehe §. 161) zu prüfen ist, bringt man

möglichst in die Nähe des Pyknometers und sorgt dafür, dass sich das Quecksilbergefäss des Thermometers in gleicher Höhe mit der Mitte von *A* befindet. Ist das Wasserbad kälter als das Pyknometer, so zieht sich beim Eintauchen des letzteren die Flüssigkeit zusammen, aber nur in dem weiteren Haarröhrchen *B*, während das engere *C* immer vollständig gefüllt bleibt. Geht der Stand des Wassers unter die Marke *D* zurück, so hält man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Wasser an die Spitze *C*. Derselbe wird sofort von der engen Capillarröhre eingesogen, und die Wassermasse bewegt sich in der weiteren Capillare *B* vorwärts. Hierauf reinigt man mit einigen Stückchen Filtrirpapier die Enden *B* und *C* aussen recht sorgfältig. Nach Verlauf von etwa zehn Minuten hat das Pyknometer nebst Inhalt die Temperatur des Wasserbades vollständig angenommen, was daran erkannt wird, dass der Flüssigkeitsmeniscus in der Capillare *B* seine Stellung nicht mehr verändert. Nachdem die Temperatur des Thermometers bis auf hundertstel Grade abgelesen ist, berührt man *C* mit einem Stückchen Filtrirpapier, worauf sich sofort der Meniscus in *B* nach *D* hin in Bewegung setzt; in dem Moment, in welchem der Mittelpunkt des Meniscus gerade die Marke *D* berührt, wird das Filtrirpapier entfernt, und die Einstellung ist ausgeführt; beim Einstellen hat man das Auge so zu halten, dass die Marke *D* als Linie erscheint. Nach beendigter Einstellung wird erst die engere Capillare *C* mit dem Glashütchen *G* und hierauf *B* mit *F* verschlossen. Alsdann trocknet man das aus dem Wasserbade genommene Pyknometer mit einem weichen Leintuch sorgfältig ab und bestimmt auf der Wage die scheinbare Masse des gefüllten Pyknometers in Luft. Wird von dieser die scheinbare Masse des leeren Pyknometers subtrahirt, so erhält man die scheinbare Masse der Wassermenge in Luft, welche das Pyknometer bei der Temperatur des Wasserbades fasst. Diese nur von der Temperatur abhängige, scheinbare Wassermasse ist für das betreffende Pyknometer eine Constante und braucht daher nicht vor jeder Dichtebestimmung von Neuem ermittelt zu werden. Nach einiger Uebung bringt man es leicht dahin, dass bei wiederholten Einstellungen nach Reduction auf die gleiche Temperatur die scheinbare Wassermasse nur um 0,1 bis 0,2 mg schwankt. Jedoch ist zu beachten, dass eine 15 g betragende Wassermasse in Luft gewogen wegen der Aenderungen in der Luftdichte im Maximum um etwa $\pm$ 0,6 mg schwanken kann. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergiebt sich die obige Fehlerrechnung.

Nachdem nunmehr das Pyknometer wieder mit Alkohol gereinigt und getrocknet worden ist, füllt man es mit der Flüssigkeit, deren Dichte bestimmt werden soll. Alle Manipulationen sind ganz die gleichen wie vorhin beim Wasser. Die Einstellung und Wägung mache man wenigstens zweimal, um eventuellen Irrthümern vorzubeugen. Wird dann von der scheinbaren Masse des gefüllten Pyknometers die scheinbare Masse des leeren Pyknometers subtrahirt, so erhält man die

scheinbare Masse der Flüssigkeitsmenge in Luft. Auch hier schwankt dieselbe bei wiederholten Einstellungen nach Reduction auf die gleiche Temperatur zumeist nur um 0,1 bis 0,2 mg.

169. Berechnung des specifischen Gewichtes. — Die Berechnung der Dichte ist die folgende. Es bedeute

W_0 die scheinbare Masse des Wassers in Luft bei der Temperatur t_0;

F die scheinbare Masse der Flüssigkeit in Luft bei der Temperatur t;

Q_0 die Dichte des Wassers bei der Temperatur t_0;

3β = 0,000 024 den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases;

λ = 0,0012 die Luftdichte;

d_t die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur t, bezogen auf Wasser von 4^0;

dann ist

$$\text{(I)} \qquad d_t = \frac{F Q_0}{W_0} + \frac{F Q_0}{W_0}\, 3\beta\,(t_0 - t) - \frac{\lambda\,(F - W_0)}{W_0}.$$

Hierin ist der erste Summand das rohe uncorrigirte specifische Gewicht, der zweite und dritte Summand Correctionsglieder. Der zweite Summand corrigirt die Dichte wegen der Temperaturänderungen, der dritte rührt von der Reduction der Wägungen auf den leeren Raum her. Wie bereits im vorhergehenden Paragraphen gesagt wurde, erhält man mit dem Pyknometer die Dichte bis auf etwa ± sechs Einheiten in der fünften Decimale richtig. Man wird daher die Dichte bis auf fünf Decimalen angeben und muss demnach den ersten Summand mit siebenstelligen Logarithmen berechnen.

Bestimmt man bei jeder Wägung die Luftdichte λ nach Gleichung (I) (§. 165), so wird

$$\text{(II)} \qquad d_t = \frac{F' Q_0}{W_0'} + \frac{F' Q_0}{W_0'}\, 3\beta\,(t_0 - t),$$

worin W_0' und F' die mittelst der Gleichungen (I) und (III) (§. 165) auf den leeren Raum reducirten, wahren Massen des Wassers und der Flüssigkeit sind.

Die Werthe für die Dichte Q_0 des Wassers bei verschiedenen Temperaturen des Wasserstoffthermometers findet man aus der folgenden Tabelle, in der die Mittelwerthe von Thiesen, Scheel und Marek enthalten sind. Die Werthe sind bis auf etwa fünf Einheiten in der sechsten Decimale genau, wie sich aus einem Vergleich mit den neuesten

Beobachtungen [1]) ergiebt. Eine ausführlichere Tabelle findet sich in Landolt und Börnstein's Tabellen 1894, S. 37.

t_0	Q_0	t_0	Q_0	t_0	Q_0
0°	0,999 874	18,0°	0,998 628	21,0°	0,998 023
1	930	1	609	1	001
2	970	2	590	2	0,997 979
3	993	3	571	3	957
4	1,000 000	4	552	4	935
5	0,999 992	5	533	5	913
6	969	6	514	6	890
7	931	7	495	7	868
8	878	8	476	8	846
9	812	9	456	9	823
10	731	19,0	437	22,0	800
11	637	1	417	1	778
12	530	2	397	2	755
13	410	3	377	3	732
14	277	4	357	4	709
15	132	5	337	5	685
16	0,998 976	6	317	6	662
		7	296	7	639
17,0	808	8	276	8	615
1	790	9	255	9	592
2	772				
3	755	20,0	235	23	568
4	737	1	214	24	326
		2	193		
5	719	3	172	25	073
6	701	4	151	26	0,996 811
7	683			27	540
8	664	5	130	28	260
9	646	6	109	29	0,995 971
		7	087		
		8	066	30	674
		9	044	31	368

Beträgt in den Gleichungen (I) und (II) $t_0 - t$ nur wenige Grade, so genügt es, für $3\,\beta$ den mittleren Werth 0,000024 zu setzen. Immerhin ist es doch besser, wenn man den cubischen Ausdehnungscoëfficienten

[1]) Thiesen, Scheel und Diesselhorst, Wied. Ann. 60, 340 (1897); „Die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.", Zeitschr. für Instr. 17 (1897).

3β des Glases des Pyknometers direct ermittelt. Zu dem Zwecke wägt man das Pyknometer bei zwei verschiedenen Temperaturen mit luftfreiem Wasser aus. Macht man z. B. bei etwa 10^0 und 30^0 mehrere Bestimmungen, so erhält man 3β bis auf etwa 2 Proc. genau. Sind die beiden Temperaturen t_1 und t_2, wo $t_2 > t_1$ sei, die entsprechenden Dichten des Wassers Q_1 und Q_2, die Massen des Wassers W_1 und W_2, die das Pyknometer bei den Temperaturen t_1 und t_2 fasst, so ist

$$\text{(III)} \qquad 3\beta = \frac{W_2(Q_1 - Q_2) - Q_2(W_1 - W_2)}{W_1 Q_2 (t_2 - t_1)}.$$

Wenn sich auch der Zähler zu $W_2 Q_1 - W_1 Q_2$ vereinfachen lässt, so wird man natürlich doch bei der Berechnung mit bestimmten Zahlen die obige Form der Gleichung vorziehen. Bleibt die Luftdichte während der Messungen constant, so ist es nicht nöthig, die Wägungen auf den leeren Raum zu reduciren, da ja 3β nur abhängig vom Verhältniss $W_2 : W_1$ ist.

170. Aenderung des specifischen Gewichtes mit der Temperatur. — Bei allen genaueren polarimetrischen Arbeiten muss man nach §. 162 die Aenderung des specifischen Gewichtes mit der Temperatur kennen und demgemäss den cubischen Ausdehnungscoëfficienten der betreffenden Lösung ermitteln. Dies geschieht am besten mit Hülfe des Pyknometers. Dasselbe halte bei der Temperatur t_1 die Flüssigkeitsmasse F_1 und bei der höheren Temperatur t_2 die Masse F_2. Wenn 3β der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases, so ist der mittlere Ausdehnungscoëfficient γ der Flüssigkeit zwischen t_1 und t_2 oder auch (mit vollkommen ausreichender Genauigkeit) der wahre Ausdehnungscoëfficient für die Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$ in der für die Rechnung geeignetsten Form

$$\text{(IV)} \qquad \gamma_{\frac{t_1+t_2}{2}} = \frac{F_1 - F_2}{F_2} \frac{1}{t_2 - t_1} + \frac{F_1 - F_2}{F_2} 3\beta + 3\beta.$$

Da γ nur vom Verhältniss $F_1 : F_2$ abhängt, so braucht man, constante Luftdichte vorausgesetzt, die Wägungen auch hier nicht erst auf den leeren Raum zu reduciren. Nimmt man die Temperaturdifferenz $t_2 - t_1$ zu etwa 15^0, so kann man die Dilatationscoëfficienten leicht bis auf etwa 3 Proc. genau bestimmen, was für alle polarimetrischen Zwecke vollkommen ausreicht.

Was die Aenderung von γ mit der Temperatur t betrifft, so kann man sowohl für reine Flüssigkeiten als auch für Lösungen von bestimmtem Procentgehalte mit genügender Genauigkeit

$$\text{(V)} \qquad \gamma_t = \gamma_{20^0} + a(t - 20)$$

setzen, wo a eine der betreffenden Flüssigkeit eigenthümliche Constante ist. Bestimmt man also γ für zwei verschiedene Temperaturen, so

lassen sich zunächst die beiden Constanten γ_{20^0} und a und dann der Ausdehnungscoëfficient für jede beliebige Temperatur berechnen; im Ganzen muss man mithin die Flüssigkeitsmasse im Pyknometer wenigstens bei drei verschiedenen Temperaturen ermitteln.

Für Lösungen variirt γ noch mit dem Procentgehalte p an aufgelöster Substanz, so dass man γ als Function von p und t schreiben muss in der Form

$$\text{(VI)} \qquad \gamma = f + gp + h(t - 20) + ip(t - 20),$$

worin f, g, h und i vier Constanten sind. Stellt man daher z. B. erst für das reine Lösungsmittel und dann für eine einzige Lösung vom Gehalt p die Gleichungen (V) auf, so erhält man in leicht ersichtlicher Weise die vier Constanten und kann nun γ für jedes beliebige p und t berechnen. In dem Falle, dass man die Gleichungen (V) für mehrere Lösungen von verschiedenen Gehalten p ermittelt hat, berechnet man die vier Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate[1]).

Als Beispiel diene die Ausdehnung von reinen Zuckerlösungen in Wasser. Nach Schönrock[2]) wird für Procentgehalte p zwischen 0 und 30 der Dilatationscoëfficient γ einer Zuckerlösung für Temperaturen t zwischen 11^0 und 26^0 gegeben durch die Gleichung:

$$\gamma = 0{,}000208 + 0{,}0000037p + 0{,}0000108\,(t - 20) - 0{,}00000019p(t - 20).$$

Diese Formel giebt die wahren Ausdehnungscoëfficienten genau bis auf $\pm$ 0,000008.

Hat man für γ die Gleichung (VI) aufgestellt und nun eine Dichte d bei der bestimmten Temperatur t' bestimmt, so ergiebt sich die Dichte für irgend eine andere Temperatur t aus der Gleichung

$$\text{(VII)} \qquad d_t = d_{t'} + d_{t'}\gamma_{\frac{t+t'}{2}}(t' - t).$$

E. Bestimmung der Concentration der Lösungen.

171. Berechnung der Concentration aus Dichte und Procentgehalt. — Die Concentration c, worunter die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 ccm Lösung verstanden wird, ergiebt sich, wenn nach den vorhergehenden Methoden Procentgehalt p und Dichte d_t bestimmt worden sind, aus dem Producte beider:

$$\text{(I)} \qquad c_t = pd_t.$$

Während also der Procentgehalt p ganz unabhängig von der

[1]) Siehe Kohlrausch, Praktische Physik 1896, S. 9. — [2]) Schönrock, Zeitschr. f. Instr. 16, 243 (1896

Temperatur ist, ändert sich die Concentration c mit t. Man hat wieder analog der Gleichung (VII) (§. 170)

$$\text{(II)} \qquad c_t = c_{t'} + c_{t'} \gamma_{\frac{t+t'}{2}} (t' - t).$$

Da sich p und d sehr genau bestimmen lassen, so erhält man nach (I) auch die Concentration c mit sehr grosser Genauigkeit. Wie wir in §. 166 gesehen haben, kann man z. B. den Procentgehalt einer etwa 24proc. Zuckerlösung bis auf ± drei Einheiten der dritten Decimale genau ermitteln. Da sich ferner ihre Dichte für eine bestimmte Temperatur nach §. 168 bis auf ± sechs Einheiten der fünften Decimale genau bestimmen lässt, so kann also die Concentration (etwa 26) für die gleiche Temperatur bis auf $^1/_{6000}$ ihres Betrages, d. h. bis auf ± vier Einheiten der dritten Decimale sicher verbürgt werden.

Gleichung (I) ergiebt aber nur dann die richtige Concentration, wenn das specifische Gewicht d auf Wasser von 4° bezogen wird. Naturgemäss ist in diesem Falle unter 1 ccm das Volumen verstanden, welches 1 g Wasser im luftleeren Raume abgewogen bei der Temperatur 4° besitzt. Diese in der Wissenschaft fast ausschliesslich gebräuchlichen Cubikcentimeter werden zumeist als wahre[1]) Cubikcentimer bezeichnet und sind im Folgenden stets gemeint, wenn nichts Besonderes bemerkt wird. — Von diesem wahren oder praktischen Cubikcentimeter ist wohl zu unterscheiden der theoretische Cubikcentimeter, d. h. der Raum eines Würfels, dessen Seite 1 cm lang ist. Aus den Untersuchungen von Mendeléeff und Macé de Lépinay folgt, dass 100 praktische Cubikcentimeter = 100,010 theoretische Cubikcentimeter sind. Enthalten also z. B. 100 praktische Cubikcentimeter 26 g Substanz, so wäre mit Bezug auf theoretische Cubikcentimeter $c = 25{,}9974$; in der Wissenschaft wird indess nach theoretischen Cubikcentimetern nie gerechnet.

Betreffs der in der Wissenschaft jetzt gar nicht mehr gebrauchten Mohr'schen Cubikcentimeter sei auf §. 126 verwiesen.

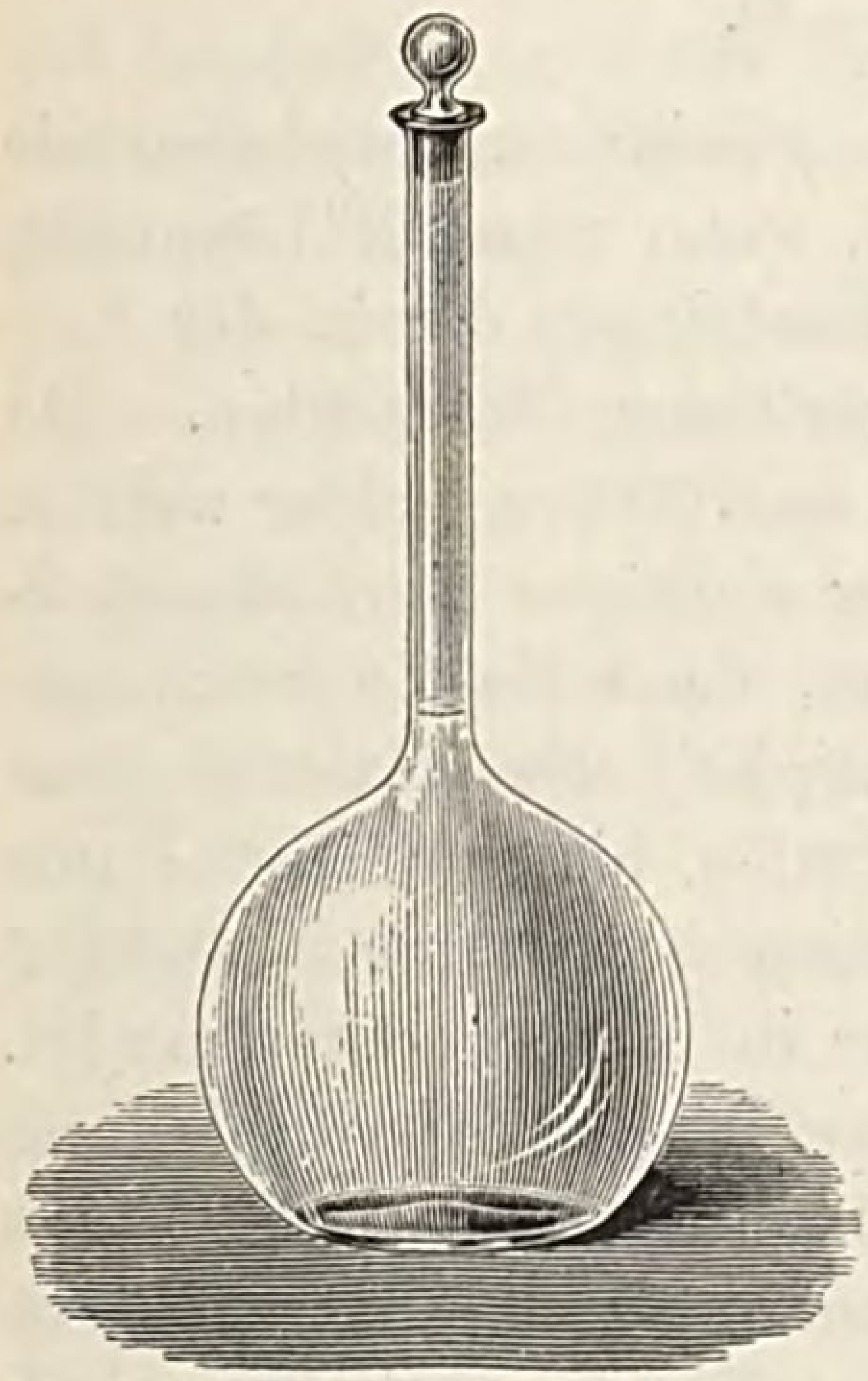
172. Herstellung der Lösungen in Messkölbchen. — Die Concentration lässt sich auch direct ermitteln, indem man eine abgewogene Menge[2]) des activen Körpers mit Hülfe eines Messkölbchens auf ein bestimmtes Volumen Lösung bringt. Dieses Verfahren besitzt aber den Nachtheil, dass die Volumenbestimmung im Messkölbchen sich lange nicht so genau ausführen lässt wie im Pyknometer, und ferner grössere Flüssigkeitsmengen auf die Normaltemperatur zu bringen sind, was eine entsprechend längere Zeit erfordert. Für genaue Versuche

[1]) Im Gegensatz zu den Mohr'schen Cubikcentimetern. — [2]) Die Menge ist natürlich stets auf den luftleeren Raum zu reduciren.

ist daher das Verfahren mit Bestimmung des specifischen Gewichtes im Pyknometer entschieden vorzuziehen.

Die anzuwendenden Messkölbchen, Fig. 83, deren Volumen 20 bis 200 ccm betragen kann, müssen einen höchstens etwa 10 mm weiten Hals besitzen; ferner ist die kreisförmige Marke tief anzubringen, um Ungleichförmigkeit der Lösung beim Auffüllen möglichst zu vermeiden. Sehr praktisch sind mit eingeschliffenem Stopfen versehene Messkölbchen, deren langer Hals in zehntel Cubikcentimeter getheilt ist und die über der obersten Marke noch genügenden Mischraum besitzen, so dass man z. B. jedes Volumen zwischen 100 und 110 ccm herzustellen vermag[1]). Bevor man die entweder im Kölbchen selbst oder zuvor in einem anderen Gefässe bereitete Lösung bis zur Marke verdünnt, wird ein Thermometer in die Flüssigkeit getaucht und die Normaltemperatur (20^0) mittelst eines Wasserbades ertheilt. Schliesslich hebt man das Thermometer empor, spült es mit etwas Lösungsmittel ab, stellt auf den Strich ein und schüttelt nach Einsetzen des Stopfens die Lösung tüchtig durch.

Fig. 83.



Der Inhalt der Messkolben muss vor der Anwendung durch Auswägen revidirt werden. Zu dem Zwecke füllt man das Kölbchen zunächst bis nahe an die Marke mit destillirtem, luftfreiem Wasser, senkt ein Thermometer ein und bringt den Kolben nebst Inhalt durch Erwärmen oder Abkühlen im Wasserbade auf die Normaltemperatur t, bei welcher das Gefäss gebraucht werden soll. Nach dem Entfernen des Thermometers wird so weit Wasser zugegeben, dass der untere Rand der concaven Flüssigkeitsoberfläche bei horizontalem Durchsehen genau an dem Striche tangirt. Sodann befreit man den Hals des Kölbchens von allen anhängenden Tropfen und ermittelt nach §. 165 und §. 166 die Masse P des Wassers im luftleeren Raume. Ist bei der Versuchstemperatur t die Dichte des Wassers gleich Q (siehe die Tabelle in §. 169), so ergiebt sich das Volumen V_t in Cubikcentimetern, welches das Kölbchen bei t^0 besitzt, aus der Gleichung

$$\text{(III)} \qquad V_t = \frac{P}{Q}.$$

Auf diese Weise kann man bei mehrfachen Einstellungen auf die Marke das Volumen des Messkölbchens bis auf etwa $\pm$ 0,03 ccm richtig erhalten.

[1]) Bezugsquelle: Dr. Muencke, Berlin NW, Luisenstr. 58.

Wenn ein Messgefäss bei einer anderen Temperatur t' gebraucht wird als derjenigen t, bei welcher die Aichung vorgenommen wurde, so ist die cubische Ausdehnung des Glases zu berücksichtigen. Bezeichnet 3β den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases (im Mittel gleich 0,000024) und V_t den Inhalt bei der Aichungstemperatur, so dient zur Berechnung des Volumens bei t' die Formel

$$\text{(IV)} \qquad V_{t'} = V_t + V_t\, 3\beta\, (t' - t).$$

Um einen Ueberblick über die Fehler zu gewinnen, mit denen die Bestimmung der Concentration verbunden ist, wenn man die Lösungen im Messkölbchen herstellt, wollen wir die Herstellung der in der Saccharimetrie häufig gebrauchten Normalzuckerlösung betrachten. Da bei 17,5° 26,0030 g Zucker (wirkliche Masse) zu 100 ccm gelöst werden müssen (§. 126), so ist die Concentration einer richtigen Normalzuckerlösung $c_{17,5^0} = 26,0030$. Setzen wir voraus, dass die Zuckermenge ganz richtig abgewogen wird und die Unrichtigkeit des Messkölbchens im Verein mit der Ungenauigkeit beim Auffüllen bis zur Marke nur $\pm$ 0,02 ccm beträgt, so wird die Concentration bereits um $\mp$ 0,0052 falsch, ein Fehler, der schon grösser als der in §. 171 gefundene ist. Andererseits ist unter der Annahme, dass das Wasser bei Herstellung der Lösung statt 17,5° die Temperatur 18,5° besitzt, nach (IV) das Volumen des Messkölbchens nicht mehr genau gleich 100, sondern gleich 100,0024 ccm, in denen die 26,0030 g Zucker enthalten sind. Demnach ist die Concentration der so hergestellten Lösung $c_{18,5^0} = 26,0024$; da ferner der Dilatationscoëfficient einer Normalzuckerlösung bei 18° gleich 0,000283 ist, so ergiebt sich nach (II) $c_{17,5^0} = 26,0098$. Es ruft also in diesem Falle eine Temperaturdifferenz von einem Grad bei der Herstellung der Lösung bereits einen Unterschied in der Concentration um 0,007 hervor[1])! Man erkennt mithin, wie sorgfältig man auf die Temperatur bei der Herstellung von Lösungen in Messkölbchen achten muss.

F. Einfluss der verschiedenen Beobachtungsfehler auf die specifische Drehung.

173. Fehlerrechnung. — Von den in die Formeln $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d}$ oder $\frac{100\,\alpha}{l\,c}$ eingehenden Grössen ist jede mit einem gewissen Beobachtungsfehler behaftet. Bezeichnet $f(\alpha)$ den Fehler von α, $F(\alpha)$ den durch $f(\alpha)$ in $[\alpha]$ hervorgerufenen Fehler und haben $f(l), f(p) \ldots F(l)$, $F(p) \ldots$ mit Bezug auf l, $p \ldots$ die entsprechenden Bedeutungen, so

[1]) Dem entsprechen 0,03° Ventzke.

bestehen, da ja $[\alpha]$ den Grössen α, $l\ldots$ proportional ist, die folgenden einfachen Beziehungen:

$$F(\alpha) = f(\alpha)\,\frac{[\alpha]}{\alpha} \qquad F(l) = -f(l)\,\frac{[\alpha]}{l}$$
$$F(p) = -f(p)\,\frac{[\alpha]}{p} \qquad F(d) = -f(d)\,\frac{[\alpha]}{d} \qquad F(c) = -f(c)\,\frac{[\alpha]}{c}.$$

Bei der Berechnung der Fehler F braucht man für die Grössen $[\alpha]$, $\alpha\ldots$ nur angenäherte Werthe zu nehmen und rechnet daher bloss mit zwei gültigen Ziffern.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt zu gewinnen, welchen Einfluss jeder einzelne Fehler auf den Werth von $[\alpha]$ ausübt, wollen wir die Fehlerrechnung für den Fall durchführen, dass man die specifische Drehung $[\alpha]_D = 66$ von Rohrzucker in Wasser bestimmt. Es sei $\alpha = 35^0$, $l = 2$ dm, $p = 24$, $d = 1{,}1$; diese Grössen kann man etwa mit den folgenden Genauigkeiten ermitteln: $f(\alpha) = \pm\, 0{,}004^0$, $f(l) = \pm\, 0{,}0002$ dm, $f(p) = \pm\, 0{,}003$, $f(d) = \pm\, 0{,}00006$. Hieraus berechnen sich für $[\alpha]$ folgende Fehler: $F(\alpha) = \pm\, 0{,}008$, $F(l) = \mp\, 0{,}007$, $F(p) = \mp\, 0{,}008$, $F(d) = \mp\, 0{,}004$. Wie man sieht, sind die Fehler in $[\alpha]$ alle von derselben Grössenordnung, so dass die schliessliche Genauigkeit von $[\alpha]$ etwa gleich $\pm\, 0{,}014$ oder 0,02 % ist, d. h. man erhält in diesem Falle die specifische Drehung $[\alpha]$ bis auf etwa $^1/_{5000}$ ihres Betrages richtig. Bei allen Untersuchungen muss man sich auf diese Weise über die Genauigkeit, mit welcher die verschiedenen Messungen ausgeführt werden können, Rechenschaft geben, damit ein Urtheil über den Werth des Endresultates möglich wird.

Der Chemiker mag hier einwenden, dass eine so grosse Genauigkeit in der specifischen Drehung schon wegen der chemischen Unreinheit der zu untersuchenden Substanzen kaum erreichbar sei. Wenn dies auch thatsächlich in sehr vielen Fällen ganz richtig ist, so sollte doch gerade dieser Umstand ein genaues Arbeiten bei der Ermittelung der specifischen Drehung zur Folge haben. Nur dann, wenn die nach verschiedenen Methoden hergestellten oder gereinigten Präparate mit grosser Genauigkeit untersucht worden sind und sich hierbei für die specifische Drehung Unterschiede ergeben haben, die völlig ausserhalb der Beobachtungsfehler liegen, lässt sich mit Sicherheit behaupten, dass die vorhandenen Differenzen durch die chemische Unreinheit hervorgerufen werden. Gegenwärtig ist es aber in den weitaus meisten Fällen und gerade mit Hinsicht auf die bekanntesten und oft untersuchten activen Körper[1]) noch ganz

[1]) Siehe z. B. die Rotationsconstanten von Rohrzucker, Weinsäure, Alkaloiden u. s. w., Theil VI.

ungewiss, ob die verschiedenen Werthe der specifischen Drehung, welche die einzelnen Beobachter erhalten haben, durch die Beobachtungsfehler oder die chemische Unreinheit bedingt werden. Neben den zufälligen Fehlern, welche durch die eigentliche Unsicherheit der Beobachtungen entstehen, hat man aber den systematischen Fehlern, die vor Allem durch die Angaben der einzelnen Messapparate verursacht werden, die allergrösste Aufmerksamkeit zuzuwenden. Es bedarf wahrlich heutzutage bei der Feinheit der Messverfahren und Instrumente keiner allzu grossen Geschicklichkeit, um bei Wiederholung ganzer Versuchsreihen nach einer und derselben Methode eine eminente Uebereinstimmung in den Endresultaten zu erzielen; die Geschicklichkeit des Beobachters ist vielmehr danach zu beurtheilen, inwieweit er die systematischen Fehler durch Abwechselung der Methoden und genaueste Untersuchung der gebrauchten Messwerkzeuge eliminirt hat. Nicht genug ist die Ansicht Bessel's zu beherzigen, dass jeder Apparat zweimal construirt werden muss, erst vom Mechaniker und dann noch vom Beobachter, d. h. dass jedes Messinstrument, ehe es in Gebrauch genommen wird, erst genau auf seine Fehler untersucht werden muss.

Näheres betreffs Fehlerrechnungen siehe Kohlrausch, Praktische Physik 1896, S. 1 bis 27, oder Ostwald, Physiko-chemische Messungen 1893, S. 1 bis 18 (besonders S. 9 beachten!).

Fünfter Theil.

Praktische Anwendungen des optischen Drehvermögens.

I. Bestimmung des Rohrzuckers. Saccharimetrie.

A. Bestimmung des Zuckers mit Instrumenten, welche Kreistheilung besitzen.

174. Mit Hülfe der in den Paragraphen 98 bis 121 beschriebenen Polaristrobometer ergiebt sich die Concentration c, d. h. die in 100 ccm einer beliebigen Lösung enthaltene Anzahl Gramme Zucker, wenn deren Drehungswinkel α_D für eine Schicht von l Decimetern Länge bestimmt worden ist, aus der Gleichung:

$$c = \frac{100\,\alpha}{l\,[\alpha]}.$$

Als specifische Drehung des Rohrzuckers für Natriumlicht kann, wie aus der nachfolgenden Tabelle 2, S. 421, ersichtlich ist, bei allen unterhalb 30 liegenden Concentrationen der constante Werth $[\alpha]_D = +\,66{,}5$ genommen werden. Derselbe genügt für die Praxis, da er c mit einer Sicherheit von 0,01 bis 0,02 berechnen lässt. Wird jene Zahl in die obige Gleichung eingesetzt, so folgt:

$$c = 1{,}504\,\frac{\alpha_D}{l}.$$

Bei Anwendung einer 2 dm-Röhre ist:

$$c = 0{,}752\,\alpha_D.$$

Den Procentgehalt an reinem Zucker in einer festen zuckerhaltigen Substanz, von welcher P Gramm zu 100 ccm aufgelöst und im Kreisapparate polarisirt wurden, findet man durch die Proportion:

$$P : 0{,}752\,\alpha = 100 : x$$

$$x = \frac{75{,}2\,\alpha_D}{P}.$$

175. Handelt es sich um die Analyse sehr zuckerreicher Lösungen, oder soll der höchste Grad zulässiger Genauigkeit erreicht werden, so ist die Veränderlichkeit der specifischen Drehung $[\alpha]$ mit der Concentration in Rechnung zu ziehen. Für die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Rohrzuckers vom Procentgehalt p der Lösungen sind folgende Formeln gegeben worden:

I. $[\alpha]_D^{20} = 66{,}386 + 0{,}015\,035\,p - 0{,}000\,3986\,p^2$ [Tollens[1]]

II. $[\alpha]_D^{20} = 66{,}438 + 0{,}010\,312\,p - 0{,}000\,3545\,p^2$ [Nasini u. Villavecchia[1]].

Die nachstehende Tabelle 1 enthält zunächst in den Columnen d. und e. die mit Hülfe der obigen Formeln berechneten specifischen Drehungen, welche einem von 5 zu 5 steigenden Procentgehalte an Zucker (Col. a.) entsprechen:

Tabelle 1.

a.	b.	c.	d.	e.	f.
			Specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$		
Procentgehalt p	Dichte $d\,^{20}/_4$ (Interpolirt aus den nächstgelegenen Beobachtungen von Tollens) d	Concentration ($c = p\,.\,d$ nach Tollens) c	berechnet nach Formel I (Tollens), bezogen auf p	berechnet nach Formel II (Nasini), bezogen auf p	berechnet nach Formel III[2]), bezogen auf c
5	1,01786	5,0893	66,451	66,480	66,473
10	1,03819	10,3819	66,496	66,506	66,500
15	1,05926	15,8889	66,522	66,513	66,514
20	1,08109	21,6218	66,527	66,502	66,513
25	1,10375	27,5938	66,513	66,474	66,496
30	1,12721	33,8163	66,479	66,428	66,460
35	1,15153	40,3036	66,424	66,365	66,404
40	1,17676	47,0704	66,350	66,283	66,324
45	1,20288	54,1296	66,256	66,184	66,217
50	1,22995	61,4975	66,142	66,067	66,081

Die in Col. d. oder e. enthaltenen Werthe lassen sich benutzen, wenn die in 100 Gew.-Thln. enthaltene Anzahl Procente Zucker p bestimmt werden soll, wobei dann noch das specifische Gewicht d_4^{20} der Lösung zu ermitteln ist. Es folgt p aus:

$$p = \frac{100\,\alpha}{l\,d\,[\alpha]}.$$

Man wird dabei so vorgehen, dass man für $[\alpha]$ zunächst einen genäherten Werth einsetzt, p berechnet, nunmehr den genauen Werth

[1]) Citate siehe Theil VI: Rotationsconstanten. — [2]) Siehe folgende Seite.

von $[\alpha]$ der Tabelle, eventuell unter Interpolation, entnimmt und nach Einsetzung desselben in obige Formel schliesslich den genauen Werth von p ermittelt.

Weit häufiger kommt indessen der Fall vor, dass nicht der Procentgehalt, sondern die Concentration einer Lösung festgestellt werden soll. Die bereits oben erwähnte Formel:

$$c = \frac{100\,\alpha}{l\,[\alpha]}$$

bietet den Vortheil, dass man auch die Dichte der zu untersuchenden Lösung nicht zu kennen braucht, dass letztere mithin auch inactive Stoffe neben dem Zucker gelöst enthalten kann. Da es aber bisher an einer Formel fehlte, welche das specifische Drehungsvermögen des Zuckers in Abhängigkeit von der Concentration darstellt, so wurde aus den Beobachtungen von Tollens und Nasini folgende neue Formel berechnet:

III. $[\alpha]_D^{20} = 66{,}435 + 0{,}00870\,c - 0{,}000\,235\,c^2$ (gültig für $c = 0$ bis 65).

Die nach dieser Formel berechneten Werthe $[\alpha]$ sind in der obigen Tabelle 1 unter Columne f. mit den entsprechenden Werthen der Formeln I. und II. zusammengestellt.

Man erkennt, dass sämmtliche Werthe der Formel III. zwischen denjenigen der Tollens'schen und Nasini'schen Formel liegen. Da die letzteren nur um Beträge von einander abweichen, welche den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern entsprechen, besitzt auch die für die Concentration gültige Formel III. einen allen Anforderungen genügenden Grad von Genauigkeit.

Das specifische Drehungsvermögen von Zuckerlösungen mit 0 bis 65 g Zucker in 100 ccm beträgt demnach:

Tabelle 2.

C	$[\alpha]_D^{20}$	Diff. für $c = 1$	C	$[\alpha]_D^{20}$	Diff. für $c = 1$
1	+ 66,443		35	+ 66,452	
		+ 0,0075			— 0,0090
5	66,473		40	66,407	
		+ 0,0052			— 0,0112
10	66,499		45	66,351	
		+ 0,0028			— 0,0136
15	66,513		50	66,283	
		+ 0,0004			— 0,0160
20	66,515		55	66,203	
		— 0,0018			— 0,0184
25	66,506		60	66,111	
		— 0,0042			— 0,0208
30	66,485		65	66,007	
		— 0,0066			

Folgendes Beispiel zeigt, dass die Aenderung der specifischen Drehung beträchtlich genug ist, um bei höher concentrirten Lösungen das Resultat der optischen Analyse merklich beeinflussen zu können. Es sei eine Ablenkung von 83,11° im 2 dm-Rohr beobachtet worden.

Die Concentration wäre hiernach = 0,752 . 83,11 = **62,50** g Zucker in 100 ccm. Für diese Concentration beträgt aber das specifische Drehungsvermögen nach vorstehender Tabelle 66,06. Die richtige Concentration wird demnach gefunden aus der Gleichung:

$$c = \frac{100 \,.\, 83{,}11}{2 \,.\, 66{,}06} = \mathbf{62{,}91}\ \mathrm{g}.$$

B. Bestimmung des Rohrzuckers unter Anwendung von Quarzkeilapparaten mit Ventzke'scher Scala.

176. Diese bereits in §. 122 bis 127 ausführlich beschriebenen Instrumente sind diejenigen, welche in der Zuckertechnik allein in Gebrauch kommen. Ueber die Art ihrer Benutzung, sowie über die Herstellung der Lösungen der verschiedenen zuckerhaltigen Fabrikate entstanden im Laufe der Zeit vielfache Vorschriften, aber zugleich wurde die Erfahrung gemacht, dass nicht selten in den Resultaten verschiedener Beobachter Differenzen auftraten, deren Ursache nur in der Ungleichheit der Verfahrungsweisen liegen konnte. In Folge dessen trat sowohl für die Zuckerchemiker wie für die Steuerverwaltung das Bedürfniss auf, bestimmte Methoden festzusetzen, und dies ist seit Kurzem geschehen in den Ausführungsbestimmungen zum Deutschen Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896, Anlagen A, B, C, E. Die in den letzteren gegebenen Vorschriften beruhen theils auf vielfachen, im Laboratorium des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches ausgeführten Untersuchungen, besonders solchen von Herzfeld [1]), theils auf Beschlüssen, welche in Versammlungen der Handelschemiker gefasst wurden [2]).

[1]) Siehe hauptsächlich folgende: Herzfeld, Z. Ver. Rübenzucker-Ind. 40, 167 bis 214 (1890): Die Bestimmung des Zuckergehaltes der Handelswaare. 41, 685 (1891): Best. des Invertzuckers in Melassen. 42, 147 bis 259 (1892): Ueber die zweckmässigste Art der Werthschätzung des Rohzuckers. 43 (1893): Die Wasserbestimmung im Rohzucker. Ferner Hammerschmidt, Z. Ver. Rübenzucker-Ind. 40, 465 (1890): Verallgemeinerung der Clerget'schen Methode. 41, 157 (1891): Bestimmung der Saccharose mittelst der Inversionsmethode. Ausserdem zahlreiche weitere Abhandlungen. — [2]) Siehe Z. Ver. Rübenzucker-Ind. 36, 6 (1886): Bericht über die Sitzung der Invertzucker-Commission in Magdeburg vom 5. Dec. 1885; S. 11 Anlage dazu. 40, 439 (1890): Rundschreiben vom 6. Juli 1890 an die Handelschemiker, betr. die Bestimmung der Raffinose und des Invertzuckers; S. 443: Anleitung zur Bestimmung des Gehaltes an Raffinose und Invertzucker in den Producten der deutschen Rübenzuckerfabrikation; S. 446: Arbeitsvorschrift für die Invertzuckerbestimmung. 45, 73 (1895), Allg. Theil: Bericht über die Versammlung der Handelschemiker vom 12. März 1895 in Berlin. 46, 180 (1896), Allg. Theil: Sitzung der Commission der Handelschemiker behufs Prüfung von Normalquarzplatten zur Controle der Saccharimeter.

177. Für das vorliegende Werk erscheint es am zweckmässigsten, nachstehend einen wörtlichen Abdruck der oben erwähnten vier Anlagen zum Zuckersteuergesetz (nach der Reihe *C*, *A*, *B*, *E*) folgen zu lassen [1]).

Anlage C.

Anleitung zur Ausführung der Polarisation.

Polarisationsapparate. — Zur Ausführung der Polarisation für Zwecke der Steuerverwaltung darf nur der Ventzke-Soleil'sche Farbenapparat oder ein Halbschattensaccharimeter benutzt werden. Für beide Instrumente entspricht bei Beobachtung im 200 mm-Rohre ein Grad Drehung einem Gehalte von 0,26048 g Zucker in 100 ccm [2]) Flüssigkeit bei 17,5° C.; eine Zuckerlösung, welche in 100 ccm 26,048 g — das sogenannte Normalgewicht — Zucker enthält, bedingt sonach eine Drehung von 100°. Demgemäss zeigen, wenn man im 200 mm-Rohre die Lösung einer Substanz untersucht, welche in 100 ccm 26,048 g Substanz enthält, die Grade der Scala die Procente Zucker an, welche die Substanz enthält. Wendet man nur die Hälfte des Normalgewichtes zur Untersuchung an, so müssen die abgelesenen Grade verdoppelt werden, um Procente Zucker zu erhalten. Dasselbe gilt für diejenigen Fälle, in denen die Untersuchung in einem 100 mm-Rohre erfolgt. Andererseits machen Untersuchungen des doppelten Normalgewichtes im 200 mm-Rohre, sowie solche des einfachen Normalgewichtes im 400 mm-Rohre die Halbirung der abgelesenen Grade erforderlich.

Die Untersuchungen sind möglichst bei der vorangegebenen Normaltemperatur vorzunehmen; geringe Abweichungen können vernachlässigt werden.

Bei der Polarisation ist wie folgt zu verfahren:

Abwägen und Auflösen der Probe; Auffüllen zu 100 ccm. — Man stellt auf einer geeigneten Wage zunächst die Tara eines zur Aufnahme des zu untersuchenden Zuckers dienenden, zweckmässig an den beiden Langseiten umgebogenen Kupferbleches fest und wiegt darauf das Normalgewicht, 26,048 g, des zu untersuchenden Zuckers ab. Der Bequem-

[1]) Entnommen aus der Z. Ver. Rübenzucker-Ind. **46**, 410 bis 427 und 435 bis 439 (1896):

Mit den deutschen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmende Verfahrungsweisen finden sich in den „Beschlüssen der im Dienste der Zuckerindustrie thätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker. Vom 22. Juni 1896". Abgedruckt in: Herbertz, Die Deutsche Zuckerindustrie **21**, Nr. 36, S. 1857 (1896).

Die Beschreibung aller übrigen in den Laboratorien der Zuckerfabriken vorkommenden Methoden findet man in: Frühling u. Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1897. Fünfte Auflage.

[2]) Es sind Mohr'sche Cubikcentimeter gemeint. Siehe §. 126 dieses Werkes. Benutzt man auf wahre Cubikcentimeter geaichte Messkölbchen, so beträgt das Normalgewicht statt 26,048 bloss 26,000 (genauer 26,003). Siehe S. 335 dieses Werkes, ferner Z. Ver. Rübenzucker-Ind. **41**, 514 (1891) und **46**, 180 (1896).

lichkeit halber benutzt man dazu ein Gewichtsstück, welches auf das Normalgewicht justirt ist. Falls die Zuckerprobe, welche untersucht werden soll, nicht gleichmässig gemischt ist, ist es nothwendig, dieselbe vor dem Abwägen unter Zerdrücken der etwa vorhandenen Klumpen mit einem Pistill oder mit der Hand gut durchzurühren. Die Wägung muss mit einer gewissen Schnelligkeit geschehen, weil sonst, besonders in warmen Räumen, während der Ausführung derselben die Substanz Wasser abgeben kann, wodurch die Polarisation erhöht wird. Man schüttet die abgewogene Zuckermenge alsdann vom Kupferblech durch einen Messingtrichter in ein 100 ccm - Kölbchen, spült anhängende Zuckertheilchen mit etwa 80 ccm destillirtem Wasser von Zimmertemperatur, welches man einer Spritzflasche entnimmt, nach und bewegt die Flüssigkeit im Kolben unter leisem Schütteln und Zerdrücken grösserer Klümpchen mit einem Glasstabe so lange, bis sämmtlicher Zucker sich gelöst hat. Etwaige unlösliche Bestandtheile, wie Sand und dergleichen, erkennt man daran, dass sie sich mit dem Glasstabe nicht zerdrücken lassen. Am Glasstabe haftende Zuckerlösung wird beim Entfernen desselben mit destillirtem Wasser ins Kölbchen zurückgespült. Hierauf wird das Volumen der Flüssigkeit im Kolben mittelst destillirten Wassers genau bis zu der 100 ccm zeigenden Marke aufgefüllt. Zu diesem Zweck hält man den Kolben in senkrechter Stellung so vor sich, dass in der Höhe des Auges die Kreislinie der Marke sich als eine gerade Linie darstellt, und setzt tropfenweise destillirtes Wasser zu, bis die untere Kuppe der Flüssigkeit im Kolbenhalse in eine Linie mit dem als Marke dienenden Aetzstrich fällt. Nach dem Auffüllen ist der Kolbenhals mit Filtrirpapier zu trocknen und die Flüssigkeit durch Schütteln gut durchzumischen.

Klärung. — Zuckerlösungen, welche nach der weiterhin zu erwähnenden Filtration nicht klar oder noch so dunkel gefärbt sein würden, dass sie im Polarisationsapparate nicht hinlänglich durchsichtig wären, müssen vor dem Auffüllen zur Marke geklärt bezw. entfärbt werden.

Bei der Verwendung des Farbenapparates setzt man der Zuckerlösung als Klärmittel, je nach der Art des zu untersuchenden Zuckers und der Lichtintensität der zum Apparate gehörigen Lampe, 10 bis 20 Tropfen oder, wenn nöthig, noch mehr Bleiessig vermittelst einer Heberspritzflasche oder einer kleinen Pipette zu. Gelingt die Klärung in dieser Weise nicht, so lässt man dem Bleiessigzusatz den Zusatz von ebenso viel Alaunlösung folgen oder setzt zuerst einen oder mehrere Cubikcentimeter Alaunlösung und darauf eine grössere Menge Bleiessig als zuvor hinzu, bis ein Filtrat von weisslicher oder gelbweisser Farbe erzielt wird. Werden die Lösungen bei der Anwendung der bisher angegebenen Methoden nicht klar, so wird nur mit Bleiessig geklärt und das Filtrat mit möglichst wenig (1 bis höchstens 3 g) extrahirter Blutkohle [1]) oder bei 120° getrockneter Knochenkohle versetzt. Eintretendenfalls ist das Polarisationsergebniss um den Betrag des Absorptionscoëfficienten zu erhöhen, welchen man sich beim Bezuge der Kohle angeben lassen muss.

Bei der Benutzung eines Halbschattenapparates wird in der Regel der Zusatz von 3 bis 5 ccm eines dünnen Breies von Thonerdehydrat nebst wenig Bleiessig genügen. Nur wenn die Zuckerlösung sehr dunkel gefärbt ist, wendet man dieselben Klärungsmethoden an, wie bei dem Farbenapparate. Bis zur Verwendung von Blut- oder Knochenkohle wird man beim Halbschattenapparate kaum zu gehen brauchen, da in diesem noch ziemlich dunkle Zuckerlösungen polarisirt werden können.

Nach der Klärung wird der innere Theil des Halses des Kölbchens

[1]) Von R. Flemming in Kalk bei Köln a. Rh. zu beziehen.

mit destillirtem Wasser, welches einer Heberspritzflasche oder einer gewöhnlichen Spritzflasche entnommen wird, abgespült und die Lösung in der oben angegebenen Weise bis zur 100 ccm-Marke aufgefüllt. Hierauf wird die im Halse des Kölbchens etwa noch anhaftende Flüssigkeit mit Fliesspapier abgetupft, die Oeffnung des Kölbchens durch Andrücken eines Fingers geschlossen und der Inhalt durch wiederholtes Umkehren und Schütteln des Kolbens gut durchgemischt.

Bezüglich der Klärung gelten folgende allgemeine Bemerkungen für beide Apparate:

1. Die Flüssigkeit braucht um so weniger entfärbt zu sein, je grösser die Lichtintensität der Lampe ist, welche zur Beleuchtung des Polarisationsapparates dient. Man bedient sich einer Petroleum-, Gas-, Gasglühlicht- oder elektrischen Lampe, welche zu dem vorliegenden Zweck zugerichtet ist. Für Halbschattenapparate ist es nothwendig, durch Einschaltung einer Chromsäureplatte oder Chromsäurelösung, welche dem Apparat beigegeben wird, das Licht von anderen als gelben Strahlen zu befreien. Bei Verwendung von Gasglühlicht ist diese Einschaltung stets erforderlich.
2. Bei Anwendung von Bleiessig zur Klärung darf derselbe nie in allzu grossem Ueberschusse zugesetzt werden. Bei einiger Uebung lernt man sehr bald erkennen, wann mit dem Bleiessigzusatz aufgehört werden muss. Ist zu viel Bleiessig zugesetzt worden, so muss der Ueberschuss durch Zusatz von Alaun in der oben beschriebenen Weise wieder ausgefällt werden.
3. Die Wirkung des Klärmittels ist um so besser, je kräftiger die Flüssigkeit nach dem Auffüllen zur Marke durchgeschüttelt wird.

Filtration. — Man schreitet alsdann zur Filtration der Flüssigkeit, welche mittelst eines in einen Glastrichter eingesetzten Papierfilters geschieht. Der Trichter wird auf einen sogenannten Filtrircylinder, welcher die Flüssigkeit aufnimmt, gesetzt und während der Operation, um Verdunstung zu verhüten, mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase bedeckt gehalten. Trichter und Cylinder müssen ganz trocken sein; ein Feuchtigkeitsgehalt derselben würde eine nachträgliche Verdünnung der 100 ccm bewirken.

Zweckmässig wird das Filter so gross hergestellt, dass man die 100 ccm Flüssigkeit auf einmal aufgeben kann; auch empfiehlt es sich, falls das Papier nicht sehr dick ist, ein doppeltes Filter anzuwenden. Die ersten durchlaufenden Tropfen werden weggegossen, weil sie trübe sind und durch den Feuchtigkeitsgehalt des Filtrirpapiers beeinflusst sein können. Ist das nachfolgende Filtrat trübe, so muss es auf das Filter zurückgegossen werden, bis die Flüssigkeit klar durchläuft. Es ist dringend nothwendig, diese Vorsichtsmaassregel nicht zu verabsäumen, da nur mit ganz klaren Flüssigkeiten sich sichere polarimetrische Beobachtungen anstellen lassen.

Füllung in das 200 mm-Rohr. — Nachdem auf die beschriebene Weise eine klare Lösung erzielt worden ist, wird die Röhre, welche zur polarimetrischen Beobachtung dienen soll, mit dem dazu erforderlichen Theile der im Filtrircylinder aufgefangenen Flüssigkeit voll gefüllt.

In der Regel ist ein 200 mm-Rohr zu benutzen; bei Zuckerlösungen, welche trotz aller Klärungsversuche trübe bezw. dunkel geblieben sind, ist die Benutzung eines 100 mm-Rohres vorzuziehen.

Die Beobachtungsröhren sind aus Messing oder Glas gefertigt; ihr Verschluss an beiden Enden wird durch runde Glasplatten, sogenannte Deckgläschen, bewirkt. Festgehalten werden die Deckgläschen entweder

durch eine aufzusetzende Schraubenkapsel oder durch eine federnde Kapsel, welche über das Rohr geschoben und von der Feder festgehalten wird.

Die Röhren müssen auf das Gründlichste gereinigt und gut getrocknet sein. Die Reinigung geschieht zweckmässig durch wiederholtes Ausspülen mit Wasser und Nachstossen eines trockenen Pfropfens aus Filtrirpapier mittelst eines Holzstabes. Die Deckgläser müssen blank geputzt sein und dürfen keine fehlerhaften Stellen oder Schrammen zeigen. Beim Füllen des Rohres ist seine Erwärmung durch die Hand zu vermeiden. Man fasst deshalb das unten geschlossene Rohr am oberen Theile nur mit zwei Fingern an, giesst es so voll, dass die Flüssigkeitskuppe die obere Oeffnung überragt, wartet kurze Zeit, um etwa entstandenen Luftblasen Zeit zum Aufsteigen zu lassen, und schiebt das Deckgläschen von der Seite in wagerechter Richtung über die Oeffnung des Rohres. Das Aufschieben des Deckgläschens muss so schnell und sorgfältig ausgeführt werden, dass unter dem Deckgläschen keine Luftblase entstehen kann. Ist das Ueberschieben des Deckgläschens das erste Mal nicht befriedigend ausgefallen, so muss es wiederholt werden, nachdem man das Deckgläschen wieder geputzt und getrocknet und die Kuppe der Zuckerlösung im Rohre durch Hinzufügen einiger Tropfen der Flüssigkeit wieder hergestellt hat. Nach dem Aufschieben des Deckgläschens wird das Rohr mit der Kapsel verschlossen. Erfolgt der Verschluss mit einer Schraubenkapsel, so ist mit peinlicher Sorgfalt darauf zu achten, dass dieselbe nur so weit angezogen wird, dass das Deckgläschen eben nur in fester Lage sich befindet; ist das Deckgläschen zu fest angezogen, so kann es optisch activ werden, und man erhält bei der Polarisation ein unrichtiges Ergebniss. Ist die Schraube zu stark angezogen worden, so genügt es nicht, dieselbe zu lockern, sondern man muss auch längere Zeit warten, bevor man die Polarisation vornimmt, da die Deckgläschen das angenommene Drehungsvermögen zuweilen nur langsam wieder verlieren. Um sicher zu gehen, wiederholt man alsdann die Beobachtung mehrere Male nach Verlauf von je 10 Minuten, bis das Ergebniss eine Aenderung nicht mehr erleidet.

Vorbereitung des Polarisationsapparates zur Beobachtung. — Nachdem das Rohr gefüllt ist, hält man es gegen das Licht und überzeugt sich, ob das Gesichtsfeld kreisrund erscheint, und ob insbesondere keine Theile des zur Milderung der Pressung des Deckgläschens eingelegten Gummiringes über den inneren Metallrand der Verschlusskapsel hervorragen. Zeigen sich solche Gummitheile, so ist ein neues trockenes Rohr unter Verwendung eines weiter ausgeschnittenen Gummiringes mit der Flüssigkeit zu füllen. Sodann wird der Polarisationsapparat zur Beobachtung bereit gemacht. Derselbe soll in einem Raume aufgestellt werden, welcher durch Verhängen der Fenster und dergleichen nach Möglichkeit verdunkelt ist, damit das Auge bei der Beobachtung durch seitliche Lichtstrahlen nicht gestört wird. Mit grösster Sorgfalt ist darauf zu achten, dass die zum Apparat gehörige Lampe in gutem Stande sei. Man stellt die Lampe in einer Entfernung von 15 bis 20 cm vom Apparat auf. Nach dem Anzünden wartet man mindestens eine Viertelstunde, ehe man zur Polarisation schreitet. Jede Veränderung der Beschaffenheit der Flamme, sowie der Entfernung der Lampe vom Apparat, also jedes Hoch- oder Niedrigschrauben des Dochtes bezw. der Flamme, jedes Vorwärtsschieben oder Drehen der Lampe beeinflusst das Ergebniss der Beobachtung [1]).

Durch Verschiebung des Fernrohres, welches an dem vorderen Ende des Apparates sich befindet, stellt man denselben alsdann so ein, dass der Faden, welcher das Gesichtsfeld im Apparat in zwei Theile theilt, scharf

[1]) Ist bei correctem Strahlengang nach §. 96 dieses Werkes nicht der Fall. Siehe ferner §. 129.

zu erkennen ist. Man drückt dabei das Auge nicht an das Augenglas des Fernrohres an, sondern hält es 1 bis 3 cm davon ab und sorgt dafür, dass der Körper während der Beobachtung in bequemer Stellung sich befinde, da jede unnatürliche Stellung desselben zu einer störenden Anstrengung des Auges führt. Wenn der Apparat richtig eingestellt ist, muss das Gesichtsfeld kreisrund und scharf begrenzt erscheinen. Man beruhige sich niemals mit einer unvollkommenen Erfüllung dieser Vorbedingung, sondern ändere die Stellung der Lampe bezw. des Apparates und des Fernrohres so lange, bis man das bezeichnete Ziel erreicht hat.

Nullpunkteinstellung. — Alsdann schreitet man zur Einstellung des Nullpunktes. Für Anfänger ist es rathsam, dabei ein mit Wasser gefülltes Rohr in den Apparat zu legen, weil dadurch das Gesichtsfeld vergrössert und die Beobachtung erleichtert wird.

Bei einem Farbenapparate muss der Einstellung des Nullpunktes diejenige der sogenannten *teinte de passage* vorausgehen. Man dreht zu diesem Behufe die rechte seitliche Schraube so lange, bis man einen gewissen, bei einiger Uebung leicht zu findenden hellblauen bis blauvioletten Ton bei ungefährer Nullpunkteinstellung gefunden hat.

Die Scharfeinstellung des Nullpunktes erfolgt in der Weise, dass man die Schraube unterhalb des Fernrohres hin- und herspielen lässt, bis die beiden durch den Faden getrennten Hälften des Gesichtsfeldes bei dem Farbenapparate genau gleich gefärbt, bei dem Halbschattenapparate gleich beschattet erscheinen.

Das Resultat der Nullpunkteinstellung wird bei beiden Apparaten in gleicher Weise festgestellt. Man liest an der mit einem Nonius versehenen Scala des Apparates, welche man durch Verschiebung eines zur Beobachtung derselben dienenden Fernrohres und durch Beleuchtung mit einer Kerze scharf sichtbar machen kann, das Resultat der Einstellung ab. Auf dem festliegenden Nonius ist der Raum von 9 Theilen der Scala in 10 gleiche Theile getheilt. Der Nullpunkt des Nonius zeigt die ganzen Grade an, die Theilung des Nonius wird zur Ermittelung der zuzuzählenden Zehntel benutzt. Wenn der Nullpunkt des Apparates richtig steht, so muss die ihn bezeichnende Linie mit der des Nullpunktes des Nonius zusammenfallen. Ist dies nicht der Fall, so muss die gefundene Abweichung notirt und nachher bei der Polarisation in Anrechnung gebracht werden.

Man begnügt sich nicht mit einer Einstellung des Nullpunktes, sondern macht fünf bis sechs Einstellungen und berechnet das Mittel der dabei gefundenen Abweichungen. Geben einzelne Ablesungen eine Abweichung von mehr als $^{3}/_{10}$ Theilstrichen von dem Durchschnitte, so werden dieselben als unrichtig ganz ausser Betracht gelassen. Zwischen je zwei Beobachtungen gönnt man dem Auge 20 bis 40 Secunden Ruhe.

Hat man mehrere Analysen neben einander auszuführen, so ist es nicht nöthig, vor jeder einzelnen den Nullpunkt einzustellen, sondern es genügt, wenn dies nach Verlauf einer Stunde von Neuem geschieht.

Polarisation der Lösung. — Nachdem die Nullpunkteinstellung stattgefunden hat, wird das Rohr mit der Zuckerlösung in den Apparat gelegt. Man wiederholt jetzt die Scharfeinstellung des Fernrohres, bis der Faden, welcher das Gesichtsfeld theilt, wieder deutlich sichtbar und ein scharfes kreisrundes Bild des Gesichtsfeldes erzielt wird. Bleibt das Gesichtsfeld auch nach geeigneter Veränderung der Einstellung getrübt, so muss die ganze Untersuchung noch einmal von vorn begonnen werden. Hat man dagegen ein klares Bild erzielt, so dreht man die unter dem Fernrohre befindliche Schraube wieder so lange, bis im Farbenapparate Farbengleichheit, im Halbschattenapparate gleiche Beschattung eingetreten ist. Hierauf liest man an der Scala denjenigen Grad, welcher zunächst dem Nullpunkte

des Nonius steht, und an letzterem die Zehntelgrade ab. Wiederum führt man fünf bis sechs Beobachtungen mit Zwischenräumen von 10 bis 40 Secunden aus und nimmt als Endresultat der Polarisation den Durchschnitt der abgelesenen Grade. Stand der Nullpunkt nicht genau ein, so muss man die Abweichung desselben hinzurechnen, wenn derselbe nach links, und abziehen, wenn er nach rechts verschoben war; auch ist erforderlichenfalls die Ablösung in Rücksicht auf die Anwendung von Kohle zur Klärung in der oben angegebenen Weise zu corrigiren.

Controle der Richtigkeit des Apparates. — Jedes Polarisationsinstrument muss vor seiner ersten Ingebrauchnahme und auch später von Zeit zu Zeit, besonders wenn es starken Erschütterungen ausgesetzt gewesen ist, auf seine Richtigkeit geprüft werden, indem man den Nullpunkt einstellt und die Scala mittelst sogenannter Normalquarzplatten, deren Polarisation bekannt ist, prüft. Auch kann die Prüfung mittelst 26,048 g chemisch reinen Zuckers erfolgen, dessen Lösung genau 100 Grad polarisiren muss, wenn der Nullpunkt richtig steht.

Anlage A.

Anleitung für die Steuerstellen

zur Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt und zur Feststellung des Quotienten der weniger als 2 Proc. Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe.

1. Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt.

In einer tarirten Porcellanschale werden genau 10 g des zuvor durch Anwärmen dünnflüssig gemachten Ablaufes abgewogen und durch Zusatz von etwa 50 ccm warmem Wasser, sowie durch Umrühren mit einem Glasstabe in Lösung gebracht. Die Lösung bedarf, auch wenn sie getrübt erscheinen sollte, in der Regel einer Filtration nicht. Man bringt sie in eine sogenannte Erlenmeyer'sche Kochflasche von etwa 200 ccm Rauminhalt oder in eine entsprechend grosse Porcellanschale und fügt 50 ccm Fehling'sche Lösung hinzu.

Die Fehling'sche Lösung erhält man durch Zusammengiessen gleicher Theile von Kupfervitriollösung (34,639 g reiner krystallisirter Kupfervitriol, zu 500 ccm mit Wasser gelöst) und Seignettesalz-Natronlauge (173 g krystallisirtes Seignettesalz, in 400 ccm Wasser gelöst; die Lösung vermischt mit 100 ccm einer Natronlauge, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält). Beide Flüssigkeiten, welche fertig von einer Chemikalienhandlung zu beziehen sind, müssen getrennt aufbewahrt werden; von jeder derselben sind 25 ccm mittelst besonderer Pipette zu entnehmen und der Lösung des Zuckerablaufes unter Umschütteln zuzusetzen. Soll eine grössere Zahl von Untersuchungen nach einander stattfinden, so dürfen beide Bestandtheile der Fehling'schen Lösung in entsprechender Menge mit einander vermischt werden; doch ist die Verwendung der Mischung nur innerhalb drei Tagen zulässig, weil sie bei längerem Stehen zur Analyse untauglich wird.

Die mit der Fehling'schen Lösung versetzte Flüssigkeit wird im Kochkolben auf ein durch einen Dreifuss getragenes Drahtnetz gestellt, welches sich über einem Bunsenbrenner oder einer guten Spirituslampe befindet, aufgekocht und zwei Minuten im Sieden erhalten. Die Zeit des Siedens darf nicht abgekürzt werden.

Hierauf entfernt man den Brenner bezw. die Lampe, wartet einige Minuten, bis ein in der Flüssigkeit entstandener Niederschlag sich abgesetzt

hat, hält den Kolben gegen das Licht und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau gefärbt ist. Ist noch Kupfer in der Lösung vorhanden, was durch die blaue Farbe angezeigt wird, so enthält die Lösung weniger als 2 Proc. Invertzucker.

Die Färbung erkennt man deutlicher, wenn man ein Blatt weisses Schreibpapier hinter den Kolben hält und die Flüssigkeit im auffallenden Lichte beobachtet.

Sollte die Flüssigkeit nach dem Kochen gelbgrün oder bräunlich erscheinen, so liegt die Möglichkeit vor, dass noch unzersetzte Kupferlösung vorhanden ist und die blaue Farbe derselben nur durch die gelbbraune Farbe des Ablaufes verdeckt wird. In solchen Fällen ist wie folgt zu verfahren:

Man fertigt aus gutem, dickem Filtrirpapier ein kleines Filter, feuchtet es mit etwas Wasser an und setzt es in einen Glastrichter ein, wobei es am Rande des Trichters gut festgedrückt wird. Der letztere wird auf ein Reagenzgläschen gesetzt. Hierauf filtrirt man etwa 10 ccm der gekochten Flüssigkeit durch das Filter und setzt dem Filtrat ungefähr die gleiche Menge Essigsäure und einen oder zwei Tropfen einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz hinzu. Entsteht hierbei eine intensiv rothe Färbung des Filtrats, so ist noch Kupfer in der Lösung und somit erwiesen, dass der Zuckerablauf weniger als 2 Proc. Invertzucker enthält.

2. Feststellung des Quotienten der weniger als 2 Proc. Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe.

Als Quotient gilt derjenige Procentsatz des Zuckergehaltes des betreffenden Ablaufes, welcher sich auf Grund der Polarisation und des specifischen Gewichtes nach Brix berechnet.

a) Ermittelung des specifischen Gewichtes nach Brix.

In einem tarirten Becherglase werden 200 bis 300 g des zu untersuchenden Zuckerablaufes abgewogen. Man fügt alsdann 100 bis 200 ccm heisses destillirtes Wasser hinzu, rührt mit einem Glasstabe so lange vorsichtig (um das Glas nicht zu zerstossen) um, bis der Ablauf sich vollständig in Wasser gelöst hat, und stellt das Becherglas in kaltes Wasser, bis der Inhalt ungefähr Zimmertemperatur angenommen hat. Hierauf stellt man das Becherglas wiederum auf die Wage und setzt aus einer Spritzflasche vorsichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Gewicht des im Ganzen hinzugesetzten Wassers gleich demjenigen der verwendeten Menge des Zuckerablaufes ist. Waren beispielsweise 251 g Zuckerablauf zur Untersuchung abgewogen worden, so ist so lange Wasser hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit 502 g wiegt. Nach dem Hinzufügen des Wassers rührt man die Flüssigkeit nochmals um und füllt damit den zur Vornahme der Spindelung bestimmten Glascylinder so weit, dass die Flüssigkeit durch das Einsenken der Brix'schen Spindel nicht ganz bis zum oberen Rande steigt. Der Cylinder muss senkrecht aufgestellt werden, so dass die Spindel frei in der Flüssigkeit schwimmen kann, ohne seine Wandung zu berühren. Man senkt die Spindel langsam in die Flüssigkeit ein und achtet dabei darauf, dass derjenige Theil des Instrumentes nicht benetzt wird, welcher ausserhalb der Flüssigkeit verbleibt, nachdem es frei schwimmend zur Ruhe gekommen ist. Ist letzteres geschehen, so liest man an der Spindel den Saccharometergrad an derjenigen Linie ab, in welcher der Flüssigkeitsspiegel die Spindel schneidet.

Die an der Spindel abgelesenen Grade gelten nur für die Normaltemperatur von 17,5° C. Besitzt die Flüssigkeit nicht zufällig die Normaltemperatur, so müssen die abgelesenen Grade, nachdem die wirkliche Temperatur an dem am Bauche der Spindel angebrachten Thermometer ermittelt worden ist, nach Maassgabe der folgenden Tabelle berichtigt werden:

Tabelle für die Berichtigung der Grade Brix bei einer von der Normaltemperatur (17,5° C.) abweichenden Temperatur.

Bei einer Temperatur nach Celsius von	und bei							
	25	30	35	40	50	60	70	75
	Graden der Lösung							
	sind von der Saccharometeranzeige abzuziehen: Grade							
0°	0,72	0,82	0,92	0,98	1,11	1,22	1,25	1,29
5	0,59	0,65	0,72	0,75	0,80	0,88	0,91	0,94
10	0,39	0,42	0,45	0,48	0,50	0,54	0,58	0,61
11	0,34	0,36	0,39	0,41	0,43	0,47	0,50	0,53
12	0,29	0,31	0,33	0,34	0,36	0,40	0,42	0,46
13	0,24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,33	0,35	0,39
14	0,19	0,21	0,22	0,22	0,23	0,26	0,28	0,32
15	0,15	0,16	0,17	0,16	0,17	0,19	0,21	0,25
16	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,14	0,16	0,18
17	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06

Bei einer Temperatur nach Celsius von	und bei							
	25	30	35	40	50	60	70	75
	Graden der Lösung							
	sind zur Saccharometeranzeige hinzuzurechnen: Grade							
18°	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
19	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,06
20	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18	0,15	0,11
21	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	0,22	0,18
22	0,32	0,32	0,32	0,33	0,34	0,32	0,29	0,25
23	0,39	0,39	0,39	0,40	0,42	0,39	0,36	0,33
24	0,46	0,46	0,47	0,47	0,50	0,46	0,43	0,40
25	0,53	0,54	0,55	0,55	0,58	0,54	0,51	0,48
26	0,60	0,61	0,62	0,62	0,66	0,62	0,58	0,55
27	0,68	0,68	0,69	0,70	0,74	0,70	0,65	0,62
28	0,76	0,76	0,78	0,78	0,82	C,78	0,72	0,70
29	0,84	0,84	0,86	0,86	0,90	0,86	0,80	0,78
30	0,92	0,92	0,94	0,94	0,98	0,94	0,88	0,86

Nach der Berichtigung sind die Grade Brix in der Weise auf volle Zehntelgrade abzurunden, dass fünf und mehr Hundertstel als ein Zehntelgrad gerechnet und geringere Beträge weggelassen werden.

Die ermittelten Grade sind schliesslich mit 2 zu multipliciren, weil die zur Spindelung verwendete Menge des Ablaufes mit der gleichen Menge Wasser verdünnt worden ist.

b) Polarisation.

Bei der Polarisation der Zuckerabläufe ist mit Rücksicht auf deren dunkle Färbung von den in der Anlage C. der Ausführungsbestimmungen ertheilten bezüglichen Vorschriften in folgenden Beziehungen abzuweichen:

Zur Untersuchung wird nur das halbe Normalgewicht — 13,024 g — des Zuckerablaufes verwendet. Man wägt diese Menge in einer Porcellanschale ab, fügt 40 bis 50 ccm lauwarmes destillirtes Wasser hinzu und rührt mit einem Glasstabe so lange um, bis der Ablauf im Wasser sich vollständig gelöst hat. Hierauf wird die Flüssigkeit in den Kolben gespült und vor dem Auffüllen zur Marke geklärt.

Behufs der Klärung lässt man zunächst etwa 5 ccm Bleiessig in den Kolben einfliessen. Ist die Flüssigkeit, nachdem der entstehende Niederschlag sich abgesetzt hat — was meist in wenigen Minuten geschieht —, noch zu dunkel, so fährt man mit dem Zusatze von Bleiessig fort, bis die genügende Helligkeit erreicht ist. Oft sind bis zu 12 ccm Bleiessig zur Klärung erforderlich. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Bleiessig zwar genügend, aber in nicht zu grossen Mengen hinzugesetzt werden darf; jeder neu hinzugesetzte Tropfen Bleiessig muss noch einen Niederschlag in der Flüssigkeit hervorbringen.

Gelingt es nicht, die letztere durch den Zusatz von Bleiessig so weit zu klären, dass die Polarisation im 200 mm-Rohre ausgeführt werden kann, so ist zu versuchen, ob dies im 100 mm-Rohre möglich ist. Gelingt auch dies nicht, so muss eine neue Untersuchungsprobe hergestellt und diese vor dem Bleiessigzusatze mit etwa 10 ccm Alaun- oder Gerbsäurelösung versetzt werden; diese Lösungen geben mit Bleiessig starke Niederschläge, welche klärend wirken, und gestatten die Anwendung grosser Mengen Bleiessig.

Nachdem die Polarisation ausgeführt ist, sind die abgelesenen Polarisationsgrade mit 2 zu multipliciren, weil nur das halbe Normalgewicht zur Untersuchung verwendet worden ist. Hat man statt eines 200 mm-Rohres nur ein 100 mm-Rohr angewendet, so sind die abgelesenen Grade mit 4 zu multipliciren.

c) Berechnung des Quotienten.

Bezeichnet man die ermittelten Grade Brix mit B und die ermittelten Polarisationsgrade mit P, so berechnet sich der Quotient Q nach der Formel $Q = \frac{100\,P}{B}\cdot$ Bei der Angabe des Endergebnisses sind geringere Bruchtheile als volle Zehntel fortzulassen.

Beispiel für die Feststellung des Quotienten.

200 g eines Zuckerablaufes sind mit 200 g Wasser verdünnt worden. Die Brix'sche Spindel zeigt 35,2^0 bei einer Temperatur von 21^0 C.; nach der obigen Tabelle sind 0,25^0 hinzuzurechnen; es berechnen sich daher 35,45 oder abgerundet 35,5 und nach der Verdoppelung 71^0 Brix. Die Polarisation

des halben Normalgewichtes im 200 mm-Rohre zeigt 25,2° an; daher beträgt die wirkliche Polarisation $25{,}2 \times 2 = 50{,}4^0$. Der Quotient berechnet sich hiernach auf $\frac{100 \,.\, 50{,}4}{71} = 70{,}9$.

Schlussbestimmung.

Der Revisionsbefund hat folgende Angaben zu enthalten: das Ergebniss der Prüfung auf Invertzuckergehalt, die abgelesenen Spindelgrade, die Temperatur der Lösung, die berechneten Spindelgrade für den unverdünnten Zuckerablauf, die Polarisation für das ganze Normalgewicht und den Quotienten.

Anlage B.

Anleitung für die Chemiker

I. zur Feststellung des Quotienten der 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe und der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe,

sowie

II. zur Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker.

I. Feststellung des Quotienten von Zuckerabläufen.

Nach den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz soll die Feststellung des Quotienten eines Zuckerablaufes einem Chemiker übertragen werden, wenn

a) bei der Abfertigungsstelle oder dem Amte, an welches die Probe versendet wird, zur Ermittelung des Quotienten geeignete Beamte nicht vorhanden sind,

b) der Zuckerablauf 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthält, oder

c) der Anmelder die Berechnung des Quotienten nach dem chemisch ermittelten reinen Zuckergehalt beantragt hat.

Den Chemikern wird bei der Uebersendung der Proben von der Amtsstelle jedesmal mitgetheilt werden, aus welchem der vorangegebenen Gründe die Untersuchung erfolgen soll, sowie in den unter c) bezeichneten Fällen ausserdem, ob die Anwendung der Raffinoseformel gemäss der Vorschrift des §. 2, Absatz 5, im letzten Satze der Ausführungsbestimmungen auch bei zwei oder mehr Procent Invertzuckergehalt zulässig ist.

In den unter a) bezeichneten Fällen haben die Chemiker nach den Vorschriften der Anlage A. der Ausführungsbestimmungen zu verfahren, jedoch mit der Maassgabe, dass die Grade Brix in der im nachstehenden Abschnitt 1 angegebenen Weise zu ermitteln sind.

In den unter b) bezeichneten Fällen erfolgt die Feststellung des Quotienten nach den Vorschriften des nachstehenden Abschnittes 1.

In den unter c) bezeichneten Fällen ist, sofern die Anwendung der Raffinoseformel zulässig ist, nach den Vorschriften des nachstehenden Abschnittes 2, anderenfalls nach denjenigen des nachstehenden Abschnittes 1 zu verfahren. Hängt die Zulässigkeit der Anwendung der Raffinoseformel davon ab, dass der Ablauf weniger als 2 Proc. Invertzucker enthält, so ist derselbe zunächst unter Anwendung der Vorschriften im Abschnitt 1 der Anlage A. auf Invertzuckergehalt zu prüfen.

1. Feststellung des Quotienten der 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthaltenden Abläufe.

Bei der Untersuchung der Abläufe von 2 Proc. oder mehr Invertzuckergehalt sind die Grade Brix aus dem vermittelst des Pyknometers festgestellten specifischen Gewicht des unverdünnten Ablaufes zu berechnen.

Ergiebt sich aus den Graden Brix und der jedesmal zunächst zu ermittelnden directen Polarisation ein Quotient von 70 oder mehr, so ist jede weitere Untersuchung zu unterlassen, da eine solche doch nur zu einer Erhöhung des Quotienten führen würde.

Ergiebt sich aber bei der vorläufigen Ermittelung ein Quotient unter 70, so ist die genaue Ermittelung des Zuckergehaltes erforderlich. Dabei ist nicht wie im Fabrikbetriebe nur der Rohrzucker als Zucker zu rechnen, sondern der vorhandene Invertzucker durch Abzug von $1/_{20}$ auf Rohrzucker umgerechnet zu der direct gefundenen Menge des letzteren hinzuzurechnen und die Summe der Berechnung zu Grunde zu legen.

Der Invertzucker pflegt in den Abläufen zwar häufig inactiv zu sein, kann aber doch auch die normale Linksdrehung besitzen und somit die Polarisation des vorhandenen Rohrzuckers zu gering erscheinen lassen. Deshalb ist es bei der Untersuchung von Zuckerabläufen nicht zulässig, in gleicher Weise, wie dies von Meissl für den festen Colonialzucker vorgeschlagen worden ist, den gefundenen Invertzucker mit 0,34 zu multipliciren und die erhaltene Zahl der Polarisation zuzuzählen. Wollte man in dieser Weise verfahren, so würde in vielen Fällen der Zuckergehalt der Abläufe ihrem wirklichen Zuckergehalte gegenüber zu hoch ermittelt werden. Immerhin wird aber die Möglichkeit im Auge zu behalten sein, dass in Folge des Drehungsvermögens des Invertzuckers nach links bei Anwesenheit grösserer Mengen desselben der Rohrzuckergehalt viel zu niedrig gefunden wird. Im Hinblick auf diese Verhältnisse erscheint im Allgemeinen die Berechnung des Gesammtzuckers aus der Polarisation und dem gefundenen Invertzucker nur in solchen Fällen statthaft, wo die Menge des Invertzuckers nicht über ein gewisses Maass hinausgeht. Beispielsweise würde bei Anwesenheit von 6 Proc. Invertzucker die Polarisation des Rübenzuckers bereits um $6 \times 0{,}34 = 2{,}04$ Proc. zu niedrig ausfallen können. Es empfiehlt sich daher, bei Zuckerabläufen im Allgemeinen von der optischen Methode der Zuckerbestimmung gänzlich abzusehen und die gewichtsanalytische anzuwenden, für welche weiter unten unter a) eine rasch auszuführende Arbeitsweise angegeben ist.

Eine Ausnahme tritt ein bei Anwesenheit von Stärkezucker in den Abläufen. Da wir die Menge des vorhandenen Stärkezuckers nicht genau bestimmen können, und da ferner das Reductionsvermögen des Stärkezuckers, welches bei der Handelswaare entsprechend einem Gehalt von ungefähr 40 bis 60 Proc. Glucose schwankt, unter denjenigen Bedingungen, unter welchen die Inversion der Zuckerabläufe behufs Ausführung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung vorgenommen wird, fast unverändert bleibt, so ist in Fällen, in denen solcher vorhanden ist, die gewichtsanalytische Methode zur Feststellung des gesammten Gehaltes an Rohrzucker bezw. des Quotienten nicht mehr anwendbar. Sie würde im Gegentheil zu grossen Irrthümern führen und es würden Abläufe von einem Quotienten über 70, nach dieser Methode untersucht, nach Zusatz einer gewissen Menge Stärkezucker als solche von einem Quotienten unter 70 erscheinen. Ist aber Stärkezucker zugegen, so wird die Linksdrehung des Invertzuckers auf die Polarisation des Zuckers gar nicht mehr wie bei unverschnittenen Abläufen wirken, weil der Stärkezucker ein ungleich höheres Rechtsdrehungsvermögen besitzt

als die anderen vorhandenen Zuckerarten. Um Täuschungen zu verhüten, welche durch Vermischen von Abläufen von einem Quotienten über 70 mit Stärkezucker leicht möglich sein würden, ist deshalb in allen Fällen, in denen Stärkezucker zugegen ist, der Gesammtzuckergehalt aus der Polarisation und dem direct zu bestimmenden Invertzucker zu berechnen, wie nachstehend unter b) vorgeschrieben ist.

Jeder Ablauf von 2 Proc. oder mehr Invertzuckergehalt ist demnach zuvörderst daraufhin zu prüfen, ob er etwa Stärkezucker enthält.

In den Zuckerfabriken wird Stärkezucker den Rohrzuckerabläufen nur selten zugesetzt. Namentlich werden Melassen, welche zur Versendung nach Branntweinbrennereien oder Melasseentzuckerungsanstalten bestimmt sind, Stärkezucker in der Regel nicht enthalten, weil sie sich in diesen Gewerbsanstalten nur schwierig würden verarbeiten lassen. Glaubt nun der untersuchende Chemiker auf Grund seiner Kenntniss des Ursprunges oder der Bestimmung des betreffenden Zuckerablaufes nach pflichtmässigem Ermessen mit genügender Sicherheit annehmen zu können, dass der zu untersuchende Ablauf Stärkezucker nicht enthält, so kann er von der bezüglichen Prüfung auf chemischem Wege absehen. Anderenfalls hat die chemische Untersuchung auf Stärkezuckergehalt in folgender Weise stattzufinden:

Das halbe Normalgewicht wird im Hundertkolben in 75 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht bei 67 bis 70° C. invertirt. Darauf wird zu Hundert aufgefüllt und mit $\frac{1}{2}$ bis 1, bei dunklen Abläufen auch mit 2 bis 3 g mit Salzsäure ausgewaschener Knochen- oder Blutkohle entfärbt, welche man in trockenem Zustande in den Hundertkolben bringt. Wendet man Blutkohle an, so ist ihr Absorptionsfactor für Invertzucker, welcher nicht für alle Sorten gleich ist, zu bestimmen und die am Polarimeter abgelesene Zahl entsprechend zu berichtigen. Unverfälschte Abläufe nehmen zwar erfahrungsgemäss häufig nicht ganz die normale Linksdrehung an, welche bei 20° C. gleich 0,327 der ursprünglichen Rechtsdrehung ist, doch beträgt dieselbe immer mindestens den fünften Theil der letzteren. Es sollen daher nur solche Abläufe als mit Stärkezucker versetzt behandelt werden, deren Linksdrehung nach der Inversion geringer ist, als $\frac{1}{5}$ der Rechtsdrehung vor der Inversion. Beispielsweise würde ein Syrup von 55° Polarisation, welcher nach der Inversion eine Linksdrehung von weniger als — 11 oder etwa gar Rechtsdrehung zeigt, als mit Stärkezucker versetzt zu bezeichnen sein.

a) Stärkezuckerfreie Abläufe.

Bei stärkezuckerfreien Abläufen kann die Gesammtzuckerbestimmung in einer einzigen Operation ausgeführt werden.

Man wägt das halbe Normalgewicht (13,024 g) ab, löst in einem Hundertkölbchen in 75 ccm Wasser, setzt 5 ccm Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht hinzu und erwärmt auf 67 bis 70° C. im Wasserbade. Auf dieser Temperatur, 67 bis 70° C., wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Umschütteln gehalten. Da das Anwärmen $2\frac{1}{2}$ bis 5 Minuten in Anspruch nehmen kann, so wird die Ausführung dieser Operation im Ganzen $7\frac{1}{2}$ bis 10 Minuten in Anspruch nehmen; in jedem Falle soll sie in 10 Minuten beendet sein. Man füllt zur Marke auf, verdünnt darauf 50 ccm von den 100 ccm zum Liter, nimmt davon 25 ccm (entsprechend 0,1628 g Substanz) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche und setzt, um die vorhandene freie Säure zu neutralisiren, 25 ccm einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu, welche durch Lösen von 1,7 g wasserfreiem Salze zum Liter bereitet ist. Darauf versetzt man mit 50 ccm Fehling'scher Lösung, erhitzt in derselben Weise, wie bei der Invertzuckerbestimmung, zum Sieden

und hält die Flüssigkeit genau 3 Minuten im Kochen. Das Anwärmen der Flüssigkeit soll möglichst rasch mittelst eines guten Dreibrenners geschehen und unter Benutzung eines Drahtnetzes mit übergelegter ausgeschnittener Asbestpappe $3^1/_2$ bis 4 Minuten in Anspruch nehmen; sobald die Flüssigkeit kräftig siedet, wird der Dreibrenner mit einem Einbrenner vertauscht. Nach beendetem Erhitzen verdünnt man die Flüssigkeit in der Kochflasche mit dem gleichen Volumen luftfreiem Wasser und verfährt im Uebrigen genau wie bei der Invertzuckerbestimmung. Zur Berechnung des Resultates können die in der Literatur vorhandenen Tabellen nicht dienen, weil dieselben nicht für Invertzucker, sondern nur für Glucose oder auch Gemenge von Invertzucker mit Saccharose gelten; der der gefundenen Kupfermenge entsprechende Rohrzuckergehalt des Ablaufes ist vielmehr ausschliesslich mit Benutzung der folgenden Tabelle zu ermitteln, welche ihn unmittelbar in Procenten angiebt. Der Umrechnung des Invertzuckers in Rohrzucker ist man demnach bei Benutzung der Tabelle überhoben.

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden procentualen Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Min. Kochdauer und 0,1628 g Substanz.

Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.
79	24,57	105	32,45	131	40,42	157	48,56	183	56,83
80	24,87	106	32,76	132	40,73	158	48,88	184	57,15
81	25,17	107	33,06	133	41,04	159	49,19	185	57,47
82	25,47	108	33,36	134	41,35	160	49,50	186	57,79
83	25,78	109	33,67	135	41,66	161	49,82	187	58,11
84	26,08	110	33,97	136	41,98	162	50,13	188	58,43
85	26,38	111	34,27	137	42,29	163	50,45	189	58,75
86	26,68	112	34,58	138	42,60	164	50,76	190	59,07
87	26,98	113	34,88	139	42,91	165	51,08	191	59,39
88	27,29	114	35,19	140	43,22	166	51,40	192	59,72
89	27,59	115	35,49	141	43,53	167	51,72	193	60,04
90	27,89	116	35,80	142	43,85	168	52,04	194	60,36
91	28,19	117	36,10	143	44,16	169	52,35	195	60,69
92	28,50	118	36,41	144	44,48	170	52,67	196	61,01
93	28,80	119	36,71	145	44,70	171	52,99	197	61,33
94	29,10	120	37,01	146	45,10	172	53,31	198	61,65
95	29,40	121	37,32	147	45,42	173	53,63	199	61,98
96	29,71	122	37,63	148	45,73	174	53,95	200	62,30
97	30,02	123	37,94	149	46,05	175	54,27	201	62,63
98	30,32	124	38,25	150	46,36	176	54,59	202	62,95
99	30,63	125	38,56	151	46,68	177	54,91	203	63,28
100	30,93	126	38,87	152	46,99	178	55,23	204	63,60
101	31,24	127	39,18	153	47,30	179	55,55	205	63,93
102	31,54	128	39,49	154	47,62	180	55,87	206	64,26
103	31,85	129	39,80	155	47,93	181	56,19	207	64,58
104	32,15	130	40,11	156	48,25	182	56,51	208	64,91

Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.	Kupfer mg	Rohrzucker Proc.
209	65,23	221	69,20	233	73,18	245	77,18	257	81,24
210	65,56	222	69,53	234	73,51	246	77,51	258	81,59
211	65,89	223	69,87	235	73,85	247	77,85	259	81,93
212	66,22	224	70,20	236	74,18	248	78,18	260	82,27
213	66,55	225	70,53	237	74,51	249	78,52	261	82,61
214	66,88	226	70,86	238	74,84	250	78,85	262	82,95
215	67,21	227	71,19	239	75,17	251	79,19	263	83,30
216	67,55	228	71,53	240	75,50	252	79,53	264	83,64
217	67,88	229	71,86	241	75,83	253	79,88	265	83,98
218	68,21	230	72,19	242	76,17	254	80,22	266	84,32
219	68,54	231	72,52	243	76,51	255	80,56		
220	68,87	232	72,85	244	76,84	256	80,90		

Bei der Berechnung des Quotienten sind geringere Bruchtheile als volle Zehntel fortzulassen.

Beispiel: 25 ccm des invertirten Zuckerablaufes = 0,1628 g Substanz geben bei der Reduction 171 mg Kupfer; diese entsprechen 52,99 oder abgerundet 52,9 Proc. Zucker. Angenommen, der Ablauf zeige 75,6^0 Brix, so ist sein Quotient 69,97 oder abgerundet 69,9.

b) Stärkezuckerhaltige Abläufe.

Bei stärkezuckerhaltigen Abläufen muss, wie schon eingangs erwähnt ist, zur Feststellung des Gesammtzuckergehaltes der Weg eingeschlagen werden, dass zu der Polarisation der bereits vorhandene Invertzucker, welcher sich aus dem directen Reductionsvermögen des Ablaufes gegen Fehling'sche Lösung berechnet, hinzugerechnet wird.

Bei der Bestimmung des Invertzuckers muss man im vorliegenden Falle, da für 10 g Substanz, welche sonst gewöhnlich dazu verwendet werden, die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst versuchen, welche Substanzmenge genommen werden darf. Dies geschieht am bequemsten, indem man 10 g Syrup zu 100 ccm löst, in mehrere Reagenzgläser je 5 ccm Fehling'sche Lösung und verschiedene Mengen der Substanzlösung, nämlich in das erste 8, in das zweite 6, in das dritte 4 und in das letzte 2 ccm bringt und aufkochen lässt; dasjenige Reagenzgläschen, in welchem die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird, bestimmt alsdann die Menge der anzuwendenden Substanz. Tritt beispielsweise die Entfärbung in demjenigen Reagenzgläschen nicht mehr ein, welches 6 ccm der Substanzlösung enthält, so sind 6 g Substanz zur Analyse abzuwägen. Die abgewogene Substanzmenge löst man in 50 ccm Wasser und versetzt, ohne vorher mit Bleiessig zu klären, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung, kocht 2 Minuten und verfährt weiter in der Weise, wie bei der Untersuchung der festen Zucker auf Invertzucker üblich ist. Die Berechnung des Invertzuckers geschieht wie folgt: Es sei

Pol die Polarisation der Substanz,
p die zur Invertzuckerbestimmung angewandte Menge derselben, welche Cu g Kupfer ergeben hat.

Die Menge des Invertzuckers kann annähernd $= \frac{Cu}{2}$ gesetzt werden und soll mit A bezeichnet werden. Es ergiebt sich alsdann aus der Proportion

$$\left(A + \frac{p \times Pol}{100}\right) : A = 100 : B$$

für B diejenige Menge Invertzucker, welche in 100 Thln. Rohrzucker + Invertzucker vorhanden ist.

Den procentualen Invertzuckergehalt der Substanz erhält man mit der Formel

$$\frac{Cu}{p} \times F = \text{Proc. Invertzucker},$$

worin p die angewandte Menge der Substanz und F einen aus der folgenden Tabelle zu entnehmenden Factor bedeutet.

Man benutzt dabei diejenige Spalte und diejenige Zeile der Tabelle, deren Bezeichnungen den für A und B gefundenen Werthen am nächsten kommen; am Kreuzungspunkte findet sich der gesuchte Factor F.

Tabelle der bei der Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker in Rechnung zu stellenden Factoren.

Invertzucker auf 100 Gesammtzucker = B	Milligramm Invertzucker = A						
	200	175	150	125	100	75	50
100	56,4	55,4	54,5	53,8	53,2	53,0	53,0
90	56,3	55,3	54,4	53,8	53,2	52,9	52,9
80	56,2	55,2	54,3	53,7	53,2	52,7	52,7
70	56,1	55,1	54,2	53,7	53,2	52,6	52,6
60	55,9	55,0	54,1	53,6	53,1	52,5	52,4
50	55,7	54,9	54,0	53,5	53,1	52,3	52,2
40	55,6	54,7	53,8	53,2	52,8	52,1	51,9
30	55,5	54,5	53,5	52,9	52,5	51,9	51,6
20	55,4	54,3	53,3	52,7	52,2	51,7	51,3
10	54,6	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2
9	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7
8	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3
7	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8
6	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9
5	52,6	52,1	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5
4	52,1	51,2	50,7	49,8	48,9	47,7	46,9
3	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1
2	49,9	48,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0
1	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1

Beispiel: Angenommen, die Polarisation des Ablaufes sei 86,4 und es seien für 3,256 g Substanz (p) 0,290 g Kupfer (Cu) gefunden, so ist:

$$\left(A + \frac{p \times Pol}{100}\right) : A = \left(0{,}145 + \frac{3{,}256 \times 86{,}4}{100}\right) : 0{,}145 = 2{,}958 : 0{,}145 = 100 : 4{,}9;$$

mithin $B = 4{,}9$.

Dem Werthe von A mit 140 mg kommt in der Tabelle der Werth von 150 mg, dem Invertzucker auf 100 Gesammtzucker mit 4,9 die Zahl 5 am nächsten; am Kreuzungspunkte der mit 5 Proc. Invertzucker bezeichneten Zeile mit der Spalte für 150 mg findet sich der Factor 51,2. Wird dieser in die Formel $\frac{Cu}{p} \times F$ eingesetzt, so erhält man $\frac{0,290}{3,256} \times 51,2 = 4,56$ Proc. Invertzucker. Hierauf wird der Invertzucker durch Abzug von $1/_{20}$ auf Saccharose umgerechnet und die erhaltene Zahl (4,56 — 0,23 = 4,33) zu derjenigen der Polarisation hinzugezählt. Aus der Summe und den Graden Brix ermittelt man alsdann den Quotienten in bekannter Weise.

2. Feststellung des Quotienten der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe.

Nachdem die Grade Brix des betreffenden Zuckerablaufes in der im Abschnitt 1 angegebenen Weise ermittelt worden sind, wird der Zuckergehalt desselben aus der directen Polarisation (P) und der bei 20° C. oder bei einer wenig davon abweichenden Temperatur unter entsprechender Correctur zu ermittelnden Polarisation nach der Inversion (I) vermittelst der Formel

$$Z \text{ (Zucker)} = \frac{0,5124\, P - I}{0,839}$$

festgestellt.

Will man ausserdem den Gehalt an Raffinose ermitteln, so dient dazu die Formel

$$R \text{ (Raffinose)} = \frac{P - Z}{1,852}.$$

Die Inversion ist in der im Abschnitt 1 unter a) angegebenen Weise zu bewirken.

Beispiel: Für einen Ablauf von 85,6° Brix, 76,6° directer Polarisation und — 3,0° Polarisation nach der Inversion (für das ganze Normalgewicht) berechnet sich der Zuckergehalt auf

$$\frac{0,5124 \,.\, 76,6 + 3}{0,839} = 50,4 \text{ Proc.}$$

und der Quotient auf 58,8.

II. Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker.

Die Feststellung des Zuckergehaltes raffinosehaltiger krystallisirter Zucker erfolgt ebenso wie diejenige raffinosehaltiger Zuckerabläufe nach den Vorschriften unter I, 2.

Als raffinosehaltig sollen nur solche Zucker angesehen werden, bei denen die Differenz des Zuckergehaltes nach der directen Polarisation und desjenigen, welcher sich unter Anwendung der Raffinoseformel ergeben hat, für Zucker der Classe a) mehr als 1 Proc., für Zucker der Classen b) und c) mehr als 0,6 Proc. beträgt, weil geringere Differenzen mitunter auch bei raffinosefreien Zuckern gefunden werden und möglicherweise die Folge von Untersuchungsfehlern sind.

Bei Differenzen von 1 bezw. 0,6 Proc. oder weniger ist sonach das Ergebniss der directen Polarisation als der wirkliche Zuckergehalt des untersuchten Zuckers anzusehen. Ergiebt die Polarisation unter 90, so ist von der weiteren Untersuchung abzusehen.

Bei der Angabe des Endergebnisses sind geringere Bruchtheile als volle Zehntel unberücksichtigt zu lassen. Beispielsweise ist ein Zuckergehalt von 97,19 auf 97,1 abzurunden.

Schlussbestimmung.

Ueber jede Untersuchung ist eine schriftliche Befundsbescheinigung auszustellen und der Amtsstelle, welche die betreffende Probe eingesendet hat, zu übermitteln. Die Bescheinigung hat ausser der genauen Bezeichnung der Probe zu enthalten:

I. bei der Feststellung des Quotienten von Zuckerabläufen:

1. in den eingangs unter a) bezeichneten Fällen:
das specifische Gewicht, die daraus berechneten Grade Brix, die directe Polarisation und den berechneten Quotienten;

2. in den eingangs unter b) bezeichneten Fällen:
das Ergebniss der Prüfung auf Invertzuckergehalt, das specifische Gewicht, die daraus berechneten Grade Brix, die directe Polarisation, ferner, falls aus den bisher bezeichneten Angaben ein Quotient von weniger als 70 sich berechnet, entweder die Angabe der Gründe, aus denen die Untersuchung der Probe auf Stärkezuckergehalt unterblieben ist, oder das Ergebniss dieser Untersuchung mit Angabe der ermittelten Polarisation nach der Inversion; ferner bezüglich stärkezuckerfreier Abläufe die gefundene Kupfermenge und den daraus sich berechnenden Zuckergehalt, bezüglich stärkezuckerhaltiger Abläufe die gefundene Kupfermenge, den derselben entsprechenden Invertzuckergehalt und den Gesammtzuckergehalt (Polarisation + Invertzucker), schliesslich den berechneten Quotienten;

3. in den eingangs unter c) bezeichneten Fällen:
das Ergebniss der Prüfung auf Invertzuckergehalt, soweit solche erforderlich ist, sowie, falls die Anwendung der Raffinoseformel zulässig ist, das specifische Gewicht, die daraus berechneten Grade Brix, die directe Polarisation, die Polarisation nach der Inversion, den daraus mit Hülfe der Raffinoseformel berechneten Zuckergehalt und den Quotienten, anderenfalls aber die vorstehend unter Ziffer 2 aufgeführten Angaben;

II. bei der Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger krystallisirter Zucker:

falls die directe Polarisation unter 90 ausfällt, diese allein, anderenfalls ausserdem die Polarisation nach der Inversion, den daraus berechneten Zuckergehalt nach der Raffinoseformel und sodann den bestimmungsgemäss als ermittelt geltenden procentualen Zuckergehalt.

Anlage E.

Anleitung

zur Ermittelung des Zuckergehaltes der zuckerhaltigen Fabrikate.

Nach §. 3 der Bestimmungen zur Ausführung des §. 6 des Zuckersteuergesetzes darf für zuckerhaltige Fabrikate mit Ausnahme der stärkezuckerhaltigen Caramellen die Vergütung der Zuckersteuer nur gewährt werden, wenn sie ohne Mitverwendung von Honig und Stärkezucker hergestellt sind. Während die Nichtverwendung von Honig durch die Controle

der Fabrik und der Fabrikationsbücher gesichert wird, ist die Nichtverwendung von Stärkezucker durch die chemische Untersuchung von Proben der Fabrikate auf Stärkezuckergehalt zu controliren. Diese Untersuchung hat nach den bezüglichen Vorschriften im Abschnitt 1 der Anlage C. der Ausführungsbestimmungen zu erfolgen, jedoch mit der Maassgabe, dass bei zuckerhaltigen Fabrikaten das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden soll, wenn die Linksdrehung der zu untersuchenden Lösung nach der Inversion auf 100 Thle. des bei der directen Polarisation ermittelten Zuckergehaltes — 28 oder weniger beträgt.

Der Zuckergehalt der stärkezuckerfreien zuckerhaltigen Fabrikate ist auf verschiedene Weise festzustellen, je nachdem dieselben weniger als 2 Proc. oder 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthalten. In Folge dessen ist zunächst die Untersuchung der Fabrikate auf Invertzuckergehalt nach den Vorschriften des Abschnittes 1 der Anlage B. der Ausführungsbestimmungen mit der Abweichung vorzunehmen, dass die mit der Fehling'schen Lösung zu kochende Zuckerlösung nicht 10 g der Substanz, sondern 10 Proc. Polarisation zu entsprechen hat.

Von zuckerhaltigen Fabrikaten, welche weniger als 2 Proc. Invertzucker enthalten, wird der Zuckergehalt nach der Clerget'schen Methode festgestellt, wobei die Inversion genau nach den bezüglichen Vorschriften des Abschnittes 1 unter a) der Anlage C. der Ausführungsbestimmungen zu bewirken und aus der Summe der beiden Polarisationen (vor und nach der Inversion) der Zuckergehalt mit Hülfe der Formel:

$$Z = \frac{100\,S}{142{,}66 - \frac{1}{2}t}$$

zu berechnen ist, in welcher Z den Zuckergehalt, S die Summe der beiden Polarisationen für das Normalgewicht und t die Temperatur bedeutet, bei welcher die Polarisationen vorgenommen worden sind. Die Constante (C) 142,66 setzt die Anwendung des halben Normalgewichtes (13,024 g) Zucker bei der Beobachtung voraus und ist jedesmal entsprechend der zur Inversion angewandten Substanzmenge durch eine andere Zahl zu ersetzen. Die letztere ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Für g Zucker in 100 ccm	ist C einzusetzen mit	Für g Zucker in 100 ccm	ist C einzusetzen mit
1	141,85	11	142,52
2	141,91	12	142,59
3	141,98	13	142,66
4	142,05	14	142,73
5	142,12	15	142,79
6	142,18	16	142,86
7	142,25	17	142,93
8	142,32	18	143,00
9	142,39	19	143,07
10	142,46	20	143,13

Ergiebt beispielsweise nach dem Auffüllen des Normalgewichtes zu 200 die directe Polarisation im 200 mm-Rohre + 30, so berechnet sich für die invertirte Lösung, welche 75 ccm der ursprünglichen Lösung einschliesst, eine directe Polarisation von + 22,5. Da 100 Polarisation 26,048 g Zucker entsprechen, so kommen auf 22,5 Polarisation 5,86 g oder rund 6 g Substanz;

nach der Tabelle hat sonach die Constante 142,18 zur Anwendung zu gelangen. Angenommen, es sei bei 20° C. eine Linksdrehung von — 7,1 beobachtet, so entspricht dies für das halbe Normalgewicht einer solchen von $\frac{-7,1 \cdot 100}{75} = -9,47$ und für das ganze Normalgewicht einer solchen von — 18,94. Da die directe Polarisation für das ganze Normalgewicht + 60 beträgt, so berechnet sich der Zuckergehalt auf $100 \cdot \frac{60 + 18,94}{142,18 - 10} = 59,72$ oder abgerundet 59,7 Proc. Die Abrundung erfolgt in der Art, dass geringere Bruchtheile als volle Zehntel unberücksichtigt bleiben.

Der Zuckergehalt derjenigen Fabrikate, welche 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthalten, ist nach der im Abschnitt 1 der Anlage C. der Ausführungsbestimmungen angegebenen Kupfermethode zu bestimmen. Man invertirt eine Probe der Zuckerlösung nach der dort angegebenen Vorschrift, ermittelt in ähnlicher Weise, wie für die Invertzuckerbestimmung bei stärkezuckerhaltigen Abläufen vorgeschrieben ist, die in jedem einzelnen Falle anzuwendende Substanzmenge und kocht 3 Minuten mit Fehling'scher Lösung. Die der gefundenen Kupfermenge entsprechende Rohrzuckermenge ist der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg
79	40,0	102	51,3	125	62,8	148	74,5	171	86,3
80	40,5	103	51,8	126	63,3	149	75,0	172	86,8
81	41,0	104	52,3	127	63,8	150	75,5	173	87,3
82	41,5	105	52,8	128	64,3	151	76,0	174	87,8
83	42,0	106	53,3	129	64,8	152	76,5	175	88,3
84	42,5	107	53,8	130	65,3	153	77,0	176	88,9
85	42,9	108	54,3	131	65,8	154	77,5	177	89,4
86	43,4	109	54,8	132	66,3	155	78,0	178	89,9
87	43,9	110	55,3	133	66,8	156	78,5	179	90,4
88	44,4	111	55,8	134	67,3	157	79,0	180	91,0
89	44,9	112	56,3	135	67,8	158	79,6	181	91,5
90	45,4	113	56,8	136	68,3	159	80,1	182	92,0
91	45,9	114	57,3	137	68,8	160	80,6	183	92,5
92	46,4	115	57,8	138	69,4	161	81,1	184	93,1
93	46,8	116	58,3	139	69,9	162	81,6	185	93,6
94	47,3	117	58,8	140	70,4	163	82,1	186	94,1
95	47,8	118	59,3	141	70,9	164	82,6	187	94,6
96	48,3	119	59,8	142	71,4	165	83,2	188	95,1
97	48,8	120	60,2	143	71,9	166	83,7	189	95,7
98	49,3	121	60,7	144	72,4	167	84,2	190	96,2
99	49,8	122	61,2	145	72,9	168	84,7	191	96,7
100	50,3	123	61,7	146	73,4	169	85,2	192	97,2
101	50,8	124	62,2	147	73,9	170	85,7	193	97,7

Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg	Kupfer mg	Rohrzucker mg
194	98,3	208	105,7	222	113,2	236	120,8	250	128,4
195	98,8	209	106,2	223	113,7	237	121,3	251	128,9
196	99,3	210	106,7	224	114,3	238	121,8	252	129,4
197	99,8	211	107,3	225	114,8	239	122,4	253	130,0
198	100,4	212	107,8	226	115,4	240	122,9	254	130,6
199	100,9	213	108,4	227	115,9	241	123,5	255	131,1
200	101,4	214	108,9	228	116,4	242	124,0	256	131,7
201	101,9	215	109,4	229	117,0	243	124,6	257	132,2
202	102,5	216	109,9	230	117,5	244	125,1	258	132,8
203	103,1	217	110,5	231	118,1	245	125,7	259	133,3
204	103,6	218	111,1	232	118,6	246	126,2	260	133,9
205	104,1	219	111,6	233	119,2	247	126,8		
206	104,6	220	112,2	234	119,7	248	127,3		
207	105,2	221	112,7	235	120,3	249	127,9		

Hierauf wird der Procentgehalt des Zuckers berechnet und demnächst der Gesammtzuckergehalt als Rohrzucker in Procenten der Substanz ausgedrückt. Geringere Bruchtheile als volle Zehntel-Procente bleiben unberücksichtigt.

Bezüglich der Herstellung der Substanzlösungen ist im Allgemeinen zu bemerken, dass es in der Regel nicht zulässig ist, die festen Substanzen (Chocolade etc.) ebenso wie bei den Digestionsmethoden der Rübenuntersuchung mit Wasser in einem Kölbchen bis zur Marke aufzufüllen, weil der durch das Volumen der unlöslichen Bestandtheile verursachte Fehler oft zu erheblich sein würde. Es ist daher in der Regel die Lösung erst nach der Filtration und dem Auswaschen des Rückstandes zu einem bestimmten Volumen aufzufüllen.

Bezüglich der Untersuchung der vergütungsfähigen zuckerhaltigen Fabrikate ist im Einzelnen noch Folgendes hervorzuheben:

A. Chocolade.

Man feuchtet zweckmässig das Normalgewicht mit etwas Alkohol an, um die nachherige Benetzung mit Wasser zu erleichtern, übergiesst mit etwa 30 ccm Wasser und erwärmt 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade. Sodann wird heiss filtrirt, wobei die Flüssigkeit ohne Schaden trübe durchgehen kann, und der Rückstand mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird nach der Klärung mit etwa 10 ccm Bleiessig $^1/_4$ Stunde lang stehen gelassen, darauf mit Alaun und einigen Tropfen Thonerdehydrat geklärt und schliesslich zu einem geeigneten Volumen (etwa 200 ccm) aufgefüllt.

B. Conditorwaaren.

a) Caramellen (Bonbons, Boltjes) mit Ausnahme der nicht vergütungsfähigen Gummibonbons.

Bezüglich derjenigen Caramellen, welche vom Anmelder als stärkezuckerhaltig bezeichnet worden sind, ist durch die Untersuchung festzustellen,

dass sie mindestens 80 Grad Rechtsdrehung und 50 Proc. Zucker nach Clerget zeigen. Anderenfalls sind sie als nicht vergütungsfähig zu bezeichnen.

Caramellen, welche als stärkezuckerfrei angemeldet sind, müssen zunächst auf Stärkezuckergehalt geprüft werden. Ist kein Stärkezucker vorhanden, so erfolgt die Untersuchung ähnlich wie bei den Raffinadezeltchen.

b) Dragées (überzuckerte Samen und Kerne unter Zusatz von Mehl).

Dragées werden ähnlich wie Chocolade ausgezogen. Dieselben enthalten fast stets Invertzucker.

c) Raffinadezeltchen (Zucker mit Zusatz von ätherischen Oelen oder Farbstoffen).

Der feste Rückstand kann vernachlässigt werden. Man füllt daher das Normalgewicht der Probe direct im 100-Kolben zur Marke auf und nimmt die Filtration erst nachträglich vor.

d) Schaumwaaren (Gemenge von Zucker mit einem Bindemittel, wie Eiweiss, nebst einer Geschmacks- oder Heilmittelzuthat).

Die meist nur in geringen Mengen vorhandenen Bindemittel (Eiweiss, Gelatine, arabisches Gummi, Tragantgummi oder Leim) sind mittelst Bleiessig oder Thonerde zu entfernen.

Die zu den Schaumwaaren gehörigen Santoninzeltchen enthalten linksdrehendes santoninsaures Natron. Es ist deshalb Zusatz von Bleiessig erforderlich, durch welchen die Santoninsäure ausgefällt wird.

e) Dessertbonbons (Fondants etc. aus Zucker und Einlagen von Marmelade, Früchten etc.).

Die Probe wird mit Wasser gelöst. Bleibt wenig Rückstand, so kann ohne Weiteres zur Marke aufgefüllt werden; anderenfalls muss zuvor Filtration erfolgen.

f) Marcipanmasse und Marcipanfabrikat (Zucker mit gequetschten Mandeln).

Das Material wird zweckmässig mit kaltem Wasser in einer Porcellanschale zerrieben und vor der Filtration mit viel Thonerdebrei geklärt. Marcipan ist in der Regel frei von Invertzucker.

g) Cakes und ähnliche Backwaaren.

Man extrahirt den Zucker mit 85- bis 90gradigem Alkohol, filtrirt durch Asbestfilter und untersucht das Filtrat, nachdem der Alkohol verjagt worden ist.

h) Verzuckerte Süd- und einheimische Früchte, glasirt oder candirt; in Zuckerauflösungen eingemachte Früchte (Marmelade, Pasten, Compots, Gelées).

Soweit das Material fest ist, muss besondere Sorgfalt auf die Herstellung einer Durchschnittsprobe von homogener Beschaffenheit, z. B. durch Erwärmen und Verrühren, gelegt werden. Den Zucker extrahirt man, wie vorstehend bei g) angegeben. Es wird in der Regel Invertzucker vorhanden sein.

C. Zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten.

Bei der directen Polarisation wirkt der Alkoholgehalt nicht störend; vor der Inversionspolarisation muss der Alkohol jedoch verjagt werden.

D. Flüssiger Raffinadezucker.

Der flüssige Raffinadezucker enthält in der Regel Invertzucker. Die Untersuchung kann sich darauf beschränken, dass mindestens ein Zuckergehalt von insgesammt 75 Proc. vorhanden ist.

Schlussbestimmung.

Ueber jede Untersuchung ist der Amtsstelle, welche die Probe eingesendet hat, eine schriftliche Befundsbescheinigung zu übermitteln, welche ausser der genauen Bezeichnung der Probe Angaben über die Art und das Ergebniss der stattgehabten Ermittelungen und den aus denselben berechneten procentualen Zuckergehalt zu enthalten hat.

II. Bestimmung des Milchzuckers.

178. Das specifische Drehungsvermögen des krystallisirten Milchzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, wurde von Schmöger[1]) für Lösungen mit 0 bis 36 Proc. Gehalt bei 20° gefunden zu

$$[\alpha]_D^{20} = 52{,}53 \; const.$$

Genau denselben Werth für Lösungen von der Concentration 4,8 bis 7,1 g in 100 ccm und bei 20° fanden Parcus und Tollens[2]). Schmöger stellte ausserdem noch fest, dass in der Nähe der Temperatur 20° obiger Werth des specifischen Drehungsvermögens sich für je einen Grad Temperaturzunahme um 0,075 vermindert.

Wie schon §. 72, S. 236 erwähnt, zeigt der krystallisirte Milchzucker unmittelbar nach der Auflösung Birotation, welche jedoch durch Erwärmen auf 100° rasch in die constante Drehung übergeführt werden kann. Umgekehrt zeigt bei 100° entwässerter Zucker nach seiner Auflösung in kaltem Wasser anfangs eine niedrigere Drehung als die normale. Auch diese kann durch Erhitzen leicht in die normale verwandelt werden.

Zur Bestimmung des Milchzuckers mit Instrumenten, welche Kreistheilung besitzen, hat man

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\,\alpha}{l\,c} = 52{,}53,$$

mithin:

$$c = 1{,}9037\,\frac{\alpha}{l}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1922 (1880). — [2]) L. A. 257, 160 (1890).

und bei Anwendung eines 2 dm-Rohres für Natriumlicht und 20° Temperatur ist:

$$c = 0,9518\,\alpha$$

oder bei Anwendung eines Rohres von 190,37 mm Länge:

$$c = \alpha.$$

Handelt es sich darum, in einem Saccharimeter mit Ventzke'scher Scala eine Substanz auf ihren Procentgehalt an Milchzucker zu prüfen, so löst man am zweckmässigsten dasjenige Gewicht derselben zu 100 ccm auf, welches, wenn es reiner Milchzucker wäre, 100° polarisiren würde. Dieses Gewicht berechnet sich aus der Proportion:

$$x : 26,048 = 66,50 : 52,72$$ [1]

$$x = 32,856.$$

Bei Anwendung von 32,856 g Substanz würde demnach jeder Grad Ventzke einem Procent Milchzucker entsprechen. Liegt eine Lösung vor und handelt es sich darum, die Concentration des Milchzuckers in ihr zu ermitteln, so hat man nur zu beachten, dass einer Polarisation von 1° V. eine Concentration von 0,328 56 g Milchzucker in 100 Mohr'schen Volumeneinheiten (bei 17,5°) entspricht. Es ist bei Anwendung eines 2 dm-Rohres:

$$c = 0,328\,856\ Pol.$$

Zu ganz demselben Werthe gelangt man auch auf Grund der Beobachtung [2], dass ein Grad Ventzke für Milchzucker gleich 0,3452 Kreisgraden (Na-Licht) zu setzen ist. Da $c = 0,9518\,\alpha$ war, so hat man auch

$$c = 0,9518 \,.\, 0,3452\ Pol$$

oder

$$c = 0,32856\ Pol.$$

179. Die Bestimmung des Zuckers in der Milch wird nach Schmöger [3]) folgendermaassen ausgeführt:

1. Nach Hoppe-Seyler kocht man 50 ccm Milch mit 25 ccm einer 20- bis 25 proc. Bleizuckerlösung, setzt dann zu der noch warmen Flüssigkeit 5 ccm einer 10 proc. Alaunlösung, kühlt ab, füllt zu 100 ccm auf und filtrirt. Das Volum des gebildeten Niederschlages beträgt durchschnittlich 3 ccm und ist in Rechnung zu ziehen.

2. 100 ccm Milch werden mit 6 ccm Essigsäure von 10 bis 15 Proc. Gehalt coagulirt und nach halbstündigem Stehen filtrirt. Eine geringe Trübung des Filtrates durch Fettkügelchen schadet nicht. 50 ccm des Filtrates werden mit 3 bis 4 ccm Bleiessig (specifisches Gewicht 1,2) zum Kochen erhitzt, etwa verdampftes Wasser nach dem Abkühlen wieder ersetzt, dann filtrirt.

[1]) Specifisches Drehungsvermögen des Milchzuckers bei 17,5°. — [2]) Landolt, Ueber polarimetrisch-chemische Analyse, B. **48**, 959 (1887). — [3]) B. d. milchwirthschaftl. Instituts zu Proskau 1883/84.

3. 100 ccm Milch werden wie vorher oder durch 6 ccm 10- bis 15 proc. Schwefelsäure coagulirt, anstatt aber die Proteïnstoffe durch Kochen mit Bleiessig zu entfernen, werden 50 ccm des Filtrates in der Kälte mit 5 ccm käuflicher Phosphorwolframsäure versetzt, dann filtrirt und polarisirt. Das Resultat ist mit 1,1 zu multipliciren.

Da bei Methode 2 und 3 das Volumen des entsprechenden Niederschlages im Mittel zu 6 ccm anzunehmen ist, empfiehlt es sich, zur Coagulirung gerade 6 ccm Säure anzuwenden, da dann die Concentration des Milchzuckers im Filtrat (Molken) gerade gleich der in der ursprünglichen Milch wird. Bei Methode 2 und 3 fällt überdies die unvortheilhafte Verdünnung der milchzuckerhaltigen Flüssigkeit auf das doppelte Volumen fort.

Eine Vergleichung der drei Methoden führte zu dem Ergebniss, dass Methode 3 etwa um 0,15 Proc. höhere Werthe lieferte als Methode 2, diese wieder um 0,15 Proc. höhere Resultate als Methode 1. Schmöger führt diese Unterschiede darauf zurück, dass beim Versetzen der Milch mit Bleilösung Milchzucker oder möglicherweise auch eine andere, noch nicht näher bekannte, rechtsdrehende Substanz aus der Milch ausgefällt wird. Bestimmt ist dies der Fall, wenn bei Anwendung überschüssiger Bleilösung das Filtrat alkalisch reagirt. Schmöger ist deshalb auch der Ansicht, dass die dritte Methode richtige, vielleicht um wenige Hundertstel zu hohe Resultate liefert.

Andererseits stimmen wieder die nach Methode 1 erhaltenen Resultate sehr befriedigend mit den Resultaten der Gewichtsanalyse nach Tollens, die der Methode 2 ziemlich genau mit denen der Gewichtsanalyse nach Soxhlet überein. Eine endgültige Entscheidung darüber, welches Verfahren als das zuverlässigste anzusprechen ist, steht demnach noch aus. Ein Vorzug der polarimetrischen Bestimmungsmethoden gegenüber den gewichtsanalytischen liegt in der ungleich rascheren und leichteren Ausführbarkeit der ersteren.

III. Bestimmung der Glucose (Dextrose, Traubenzucker).
(Krystallisirt $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.)

180. Für die Abhängigkeit der specifischen Rotation des Glucoseanhydrides vom Procentgehalte der Lösungen hat Tollens[1]) folgende Formel aufgestellt:

$$[\alpha]_D^{20} = 52{,}50 + 0{,}0188\,p + 0{,}000517\,p^2.$$

Aus derselben folgt für:

$p =$	5	10	15	20	25	30
$[\alpha] =$	52,61	52,74	52,90	53,08	53,29	53,53
$p =$	35	40	45	50	55	60
$[\alpha] =$	53,79	54,08	54,39	54,73	55,10	55,49

[1]) B. 17, 2238 (1884).

Das specifische Drehungsvermögen nimmt also mit steigender Concentration nicht unerheblich zu. Für Lösungen bis 15 Proc. Gehalt kann indessen ohne merklichen Fehler $[\alpha] = 52{,}80$ angenommen werden. Setzt man diesen Werth in die Gleichung $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d}$, so resultirt zur Berechnung des Procentgehaltes aus dem beobachteten Drehungswinkel α die Formel:

$$p = 1{,}894\,\frac{\alpha}{l\,.\,d}$$

und bei Anwendung eines 2 dm-Rohres:

$$(1) \qquad p = 0{,}947\,\frac{\alpha}{d}.$$

Soll nicht der Procentgehalt, sondern die Concentration der Lösung, d. h. Gramme Zucker in 100 g Lösung bestimmt werden, so geht die Formel in die noch einfachere über:

$$(2) \qquad c = 0{,}947\,\alpha.$$

Der durch Vernachlässigung der Veränderlichkeit der specifischen Rotation mit dem Gehalt der Lösung begangene Fehler erreicht dann im ungünstigsten Falle den Betrag von 0,03 Proc., vorausgesetzt, dass der Ablenkungswinkel α bei 20^0 und unter Anwendung von Natriumlicht bestimmt worden ist.

Für grössere Concentrationen (15 bis 50 Proc.) hat Landolt [1]) aus Beobachtungen von Tollens folgende Formel zur Ermittelung des Procentgehaltes berechnet:

$$(3) \qquad p = 0{,}948\,\alpha - 0{,}0032\,\alpha^2$$

worin α wiederum den Drehungswinkel für 2 dm Rohrlänge bezeichnet.

Auch vermittelst des Ventzke'schen Saccharimeters kann die Glucose bestimmt werden, da nach Messungen von Hoppe-Seyler [2]) ihre Rotationsdispersion mit derjenigen des Quarzes nahe übereinstimmt. Durch directe Versuche [3]) ist ermittelt worden, dass für Traubenzuckerlösungen 1^0 V. gleich $0{,}3448 \pm 0{,}0008$ Kreisgraden (Na-Licht) zu setzen ist. Bezeichnet man mit *Pol* die bei 20^0 und unter Anwendung eines 2 dm-Rohres abgelesenen Grade Ventzke, so gehen die soeben entwickelten Formeln über in:

$$(\mathrm{I}) \qquad p = 0{,}3265 \cdot \frac{Pol}{d} \qquad [p = 0 \text{ bis } 15]$$

$$(\mathrm{II}) \qquad c = 0{,}3265\,.\,Pol \qquad [c = 0 \text{ bis } 16]$$

$$(\mathrm{III}) \qquad p = 0{,}3269\,Pol - 0{,}000381\,Pol^2 \; [p = 0 \text{ bis } 50].$$

1) Landolt, B. 21, 199 (1888). — 2) Landolt, B. 21, 194 (1888). — 3) Fresen. Z. f. analyt. Chem. 1866, S. 412.

So würde z. B. eine Traubenzuckerlösung, welche an einem Kreisinstrument eine Ablenkung von 34,48 Graden hervorbringt, im Ventzke'schen Saccharimeter gerade 100° polarisiren müssen. Man erhält nach Formel (I):

$$p = 0{,}948 \,.\, 34{,}48 - 0{,}0032 \,.\, 34{,}48^2 = 28{,}88 \text{ Proc.},$$

ebenso nach Formel (III):

$$p = 0{,}3269 \,.\, 100 - 0{,}000381 \,.\, 100^2 = 28{,}88 \text{ Proc.}$$

Trotzdem darf man bei Anwendung des Saccharimeters nicht so sichere Resultate erwarten, wie beim Gebrauch von Kreisinstrumenten, weil der Werth eines Kreisgrades in Saccharimetergraden nicht für alle Instrumente und alle Lösungen genau übereinstimmend sein dürfte.

Aus diesem Grunde und weil das specifische Drehungsvermögen der Glucose von der Concentration und Temperatur etwas abhängig ist, lässt sich auch das Normalgewicht nicht mit voller Bestimmtheit feststellen, welches zu 100 Mohr'schen Volumeinheiten aufzulösen ist, um den Procentgehalt der gelösten Substanz an Glucose direct am Saccharimeter ablesen zu können. Immerhin kann ein für die meisten praktischen Bedürfnisse hinreichend genauer Werth aus folgenden Betrachtungen hergeleitet werden:

Für verdünntere Lösungen war:

$$c = 0{,}3265 \,.\, Pol$$

$$Pol = \frac{c}{0{,}3265}.$$

Demnach müsste eine Flüssigkeit, welche 32,65 g Glucose in 100 ccm enthält, eine Polarisation von 100° V. hervorzubringen vermögen. Da jedoch die Mohr'sche Volumeneinheit sich zum Cubikcentimeter verhält wie 1,002 34 : 1, so müssen zur Herstellung der gleichen Concentration in einem Mohr'schen 100-Kölbchen 32,65 . 1,002 34 = 32,73 g der zuckerhaltigen Substanz im Vacuum, oder 32,71 g in Luft mit Messinggewichten abgewogen werden.

Ferner erhält man das Normalgewicht des Traubenzuckers N, wenn man das Normalgewicht des Rohrzuckers 26,048 g mit dem Verhältniss der specifischen Rotationen beider Substanzen multiplicirt. Man erhält so:

Für 5 proc. Lösungen: $N = 26{,}048 \cdot \frac{66{,}47}{52{,}61} = 32{,}91$ g

„ 15 „ „ $N = 26{,}048 \cdot \frac{66{,}52}{52{,}90} = 32{,}75$ „

„ 25 „ „ $N = 26{,}048 \cdot \frac{66{,}49}{53{,}29} = 32{,}50$ „

Das Normalgewicht wechselt demnach für die hauptsächlich in Betracht kommenden Lösungen mit 0 bis 25 Proc. Glucose zwischen 32,9 und 32,5 g. Man hat also schon beim Abwägen der trauben-

zuckerhaltigen Substanz darauf Rücksicht zu nehmen, ob dieselbe viel oder wenig Traubenzucker enthält. Das oben für verdünnte Lösungen abgeleitete Normalgewicht von 32,71 g würde der eben ausgeführten Rechnung zufolge noch für Lösungen mit 17 bis 18 Proc. Glucose anwendbar sein.

Soll nicht der Gehalt an wasserfreier Glucose, sondern an Glucosehydrat ermittelt werden, so ist das erhaltene Resultat mit dem Verhältniss der Moleculargewichte beider, $\frac{198}{180} = 1,1$, zu multipliciren.

Endlich ist noch zu beachten, dass feste Glucose, in Wasser gelöst, anfangs Birotation zeigt, welche durch 24 stündiges Stehenlassen oder rasch durch Erwärmen zu zerstören ist.

181. Die Bestimmung der Glucose im diabetischen Harn durch Polarisation lässt sich mit Vortheil ausführen, wenn der Gehalt an Traubenzucker mehr als etwa 0,2 g in 100 ccm beträgt. Bei noch geringerem Gehalt, oder wenn es sich um Erreichung der höchsten Genauigkeit handelt, wie bei normalen Harnen oder bei physiologischen Untersuchungen, liefern dagegen die chemischen Bestimmungsmethoden zuverlässigere Resultate. Zunächst wird versucht, ob die Färbung des Harnes eine directe Polarisation zulässt, nöthigenfalls unter Anwendung einer Röhre von nur 1 dm Länge oder Verdünnung auf das doppelte Volumen. Bei nicht völliger Klarheit wird möglichst schnell durch ein Filter von weichem Filtrirpapier filtrirt. Ist der Harn zu dunkel gefärbt, so werden 100 ccm mit 10 ccm Bleiessig versetzt und das Filtrat geprüft, oder man schüttelt in einem Kolben mit etwas Blutkohle und filtrirt. Im ersteren Falle muss das Polarisationsresultat wegen der vorgenommenen Verdünnung mit 1,1 multiplicirt werden. In beiden Fällen kann aber dem Harn ein Theil Traubenzucker entzogen worden sein, wenigstens ist dies bei Anwendung von Bleiessig nachgewiesen und bei Anwendung von Kohle nach den Erfahrungen, welche bei der Klärung dunkler Rohrzuckerabläufe gemacht worden sind, anzunehmen. Man eliminirt diese Fehler, indem man einen Parallelversuch mit gleichen Mengen des angewandten Klärmittels an einem normalen Harne ausführt, dessen Traubenzuckergehalt künstlich auf den des untersuchten Harnes erhöht worden ist, und der vor und nach Anwendung des betreffenden Klärmittels polarisirt wird.

Enthält der diabetische Harn Albuminstoffe, so können diese durch ihr Linksdrehungsvermögen die Menge der Glucose erheblich zu klein finden lassen, und es ist daher nöthig, dieselben zu entfernen. Man bringt 100 ccm Harn in einer Schale zum Sieden und fügt so lange verdünnte Essigsäure hinzu, bis saure Reaction eingetreten ist und das Eiweiss sich als flockiger Niederschlag abgeschieden hat. Sodann wird filtrirt, ausgewaschen und das Filtrat wieder auf 100 ccm verdünnt. Oder man säuert ein abgemessenes Volumen des Harnes erst mit

Essigsäure an, und fügt so viel einer concentrirten Glaubersalzlösung hinzu, bis das Volumen der Flüssigkeit das doppelte geworden ist. Wird hierauf gekocht, so scheiden sich die Albuminstoffe vollständig aus und können abfiltrirt werden.

Gallensäuren, welche rechtsdrehend wirken, sind im Harne nicht in so grosser Menge vorhanden, dass sie bei den obigen Verfahren Fehler verursachen.

Der Umstand, dass die Eiweissstoffe des Harnes die Polarisationsebene des Lichtes nahezu so stark nach links drehen, als der Traubenzucker nach rechts, giebt ein bequemes Mittel an die Hand, um auch die Menge der Eiweissstoffe im Harn polarimetrisch zu bestimmen. Beobachtet man nämlich die Polarisation des Harnes vor und nach der Entfernung der Eiweissstoffe bei derselben Temperatur (17,5°) und in gleicher Verdünnung, so ergiebt sich aus der Differenz beider Polarisationen D bei Anwendung eines 2 dm-Rohres der Eiweissgehalt E der Flüssigkeit nach der für die Ermittelung des Traubenzuckergehaltes in verdünnten Lösungen oben entwickelten Formel:

$$E = 0,947 \,.\, D.$$

Von der Firma Schmidt u. Haensch werden zur Harnanalyse Halbschattenapparate nach Laurent'schem System (§. 111 bis 113) angefertigt, welche mit Kreistheilung versehen sind. Als Lichtquelle dient eine Natriumflamme. Um die in Kreisgraden abgelesene Drehung nicht erst nach obiger Gleichung auf den Gehalt an Traubenzucker resp. Eiweiss umrechnen zu müssen, sind den Apparaten je eine Röhre von 188,6 und 94,3 mm (genauer 189,4 und 94,7) Länge, letztere für dunkle Flüssigkeiten, mitgegeben, welche Längen so gewählt wurden, dass je einem resp. je zwei Graden Polarisation genau ein Gehalt von 1 g Traubenzucker in 100 ccm der analysirten Flüssigkeit entspricht.

Ferner liefert dieselbe Firma für die Harnanalyse noch Halbschattenapparate mit Keilcompensation für weisses Licht (§. 133, 134), deren Scala so eingerichtet ist, dass man unter Benutzung eines 2 dm-Rohres ebenfalls direct den Gehalt an Traubenzucker in 100 ccm der analysirten Flüssigkeit abliest. Der Nonius giebt $^1/_{10}$ Proc.

IV. Bestimmung der Maltose.

(Krystallisirt $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rechtsdrehend.)

182. Meissl[1]) giebt für die Abhängigkeit der specifischen Drehung vom Procentgehalt wässeriger Lösungen und deren Temperatur t die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 140,37 - 0,0184\,p - 0,095\,t,$$

[1]) J. prakt. Chem. [2] 25, 114 (1882).

welche für $p = 5$ bis 35 und $t = 15$ bis 35^0 gilt. Hieraus folgt, wenn $t = 20^0$ genommen wird, für:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35
$[\alpha]_D^{20} =$	138,38	138,29	138,20	138,11	138,02	137,92	137,82

Einen etwas kleineren Werth des specifischen Drehungsvermögens fanden Parcus und Tollens [1]), nämlich für die Concentration 10 g in 100 ccm bei 20^0:

$$[\alpha]_D^{20} = 136{,}85 \text{ bis } 136{,}96,$$

während nach Meissl für diese Concentration das Drehungsvermögen $= 138{,}3$ betragen soll.

Für die praktische Bestimmung der Maltose auf optischem Wege wird ein Mittelwerth von

$$[\alpha]_D^{20} = 137{,}5$$

als hinreichend genau betrachtet werden können. Dann ist bei 20^0:

$$137{,}5 = \frac{100\,\alpha}{l\,.\,c}$$

$$c = 0{,}7273\,\frac{\alpha}{l}$$

und bei Anwendung eines 2 dm-Rohres bei 20^0:

$$c = 0{,}3636\,\alpha.$$

Meissl giebt für die Temperatur $17{,}5^0$ die Formel:

$$c = 0{,}362\,\alpha.$$

Da frisch bereitete Lösungen ein zu kleines Drehungsvermögen zeigen, sind solche vor der Polarisation zu erhitzen oder einige Stunden stehen zu lassen.

V. Bestimmung der Galactose.

[(Lactose) $C_6H_{12}O_6$. Rechtsdrehend.]

183. Nach Meissl [2]) wird die Veränderung der specifischen Rotation mit dem Procentgehalt und der Temperatur gegeben durch die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 83{,}88 + 0{,}0785\,p - 0{,}209\,t,$$

worin $p = 5$ bis 35 Proc., $t = 10$ bis 30^0.

Nach Rindell [3]) ist:

$$[\alpha]_D^t = 83{,}04 + 0{,}199\,p - (0{,}276 - 0{,}0025\,p)\,t,$$

für $p = 12$ bis 20 Proc., $t = 4$ bis 40^0.

[1]) L. A. 257, 160 (1890). — [2]) J. prakt. Chem. [2] 22, 97 (1880). — [3]) Z. f. Rübenzucker-Ind. 30, 163 (1880).

Setzt man $t = 20^0$, so ergiebt sich für:

$p =$	5	10	15	20	25	30	35
$[\alpha]_D^{20}$ Meissl	80,10	80,49	80,88	81,27	81,66	82,06	82,45
$[\alpha]_D^{20}$ Rindell		80,01	81,25	82,50			
$[\alpha]_D^{20}$ Kent u. Tollens[1])		{80,7 81,4	81,7				
$[\alpha]_D^{20}$ Parcus u. Tollens[2])		80,33					

Für Lösungen mit 0 bis 15 Proc., vielleicht auch noch bis 20 Proc. Gehalt, kann demnach der Meissl'sche Werth 80,88 für $p = 15$ als mittlere specifische Rotation der Galactose bei 20^0 angenommen werden. Daraus folgt:

$$c = 1{,}236\,\frac{\alpha}{l}$$

und für ein Rohr von 2 dm Länge bei der Temperatur 20^0:

$$c = 0{,}618\,\alpha.$$

Auch die Galactose zeigt, frisch gelöst, Birotation, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst nach sechsstündigem Stehen in die normale Drehung übergeht.

VI. Bestimmung des Camphers, $C_{10}H_{16}$.

184. Durch die Einführung von Gebrauchsgegenständen aus Celluloid, einem Gemenge aus Nitrocellulose mit Campher, hat die leichte Bestimmbarkeit des Camphers in seinen Lösungen auf optischem Wege eine grössere praktische Bedeutung erlangt. Nach Förster[3]) wird die Campherbestimmung im Celluloid am besten folgendermaassen ausgeführt:

Man nimmt etwa 10 g Celluloid in Arbeit, welche 2 bis 3 g Campher enthalten, verseift mit der vierfachen Menge 10 proc. Natronlauge bis zur völligen Auflösung und verdünnt mit Wasser auf 250 ccm. Hiervon destillirt man 120 bis 150 ccm ab, wobei dann die gesammte Camphermenge mit den Wasserdämpfen übergegangen ist. Man setzt nun zum Destillat, welches in einer mit Volumtheilung versehenen, besonders geformten Vorlage aufgefangen wird, 25 bis 30 ccm Benzol, schüttelt aus, liest die Menge des den Campher enthaltenden Benzols ab und polarisirt dann die Campherlösung bei 20^0.

Der Autor führte besondere Versuche aus, um das Drehungsvermögen des Camphers in Benzol festzustellen, und zwar diente dazu reiner, mehrmals aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirter Campher von $178{,}7^0$ Schmelzpunkt. Es wurden Lösungen bis zur Concentration,

[1]) Z. f. Rübenzucker-Ind. 35, 36 (1885). — [2]) L. A. 257, 160 (1890). — [3]) B. 23, 2981 (1890).

40 g Campher in 100 ccm ($d\,^{20}/_4$) bei 20° und Natriumlicht, untersucht. Die specifische Rotation in Abhängigkeit von der Concentration konnte durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\text{(I)} \qquad [\alpha]_D^{20} = 39{,}755 + 0{,}1725\,c.$$

Daraus berechnet sich die Concentration als Function des Ablenkungswinkels α:

$$\text{(II)} \qquad c = 115{,}205 \left[-1 + \sqrt{1 + 0{,}04367\,\frac{\alpha}{l}}\right]$$

Aus den Beobachtungen selbst liess sich folgende directe Beziehung zwischen Concentration und Ablenkungswinkel ableiten:

$$\text{(III)} \qquad c = 2{,}4683\,\frac{\alpha}{l} - 0{,}01747\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2$$

Aus früheren Beobachtungen von Landolt[1]) ergab sich für das specifische Drehungsvermögen des Camphers in Benzol die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 39{,}19 + 0{,}17084\,c$$

und aus solchen von Rimbach[2]) folgt für Concentrationen zwischen 10 und 53 g:

$$[\alpha]_D^{20} = 40{,}21 + 0{,}1309\,c + 0{,}000\,269\,c^2.$$

Diese beiden Formeln stimmen mit derjenigen von Förster nahe überein. Controlversuche ergaben, dass 99,0 bis 99,3 Proc. des angewandten Camphers wiedergefunden wurden, ein in Anbetracht der zu benutzenden Trennungsmethode zufriedenstellendes Resultat.

Auch in Fetten und Oelen kann der Campher auf optischem Wege bestimmt werden. Man verfährt dann nach Förster[3]) am besten so, dass man aus der zu untersuchenden Substanz den Campher durch Destillation mit Wasserdämpfen austreibt. Hat sich in der Vorlage etwa 250 ccm Destillat angesammelt, so wird die Vorlage zum Destillirkolben gemacht und ganz wie bei der Campherbestimmung im Celluloid verfahren.

Wählt man als Lösungsmittel für den Campher nicht Benzol, sondern Alkohol, so kann die Concentration der Lösung nach den von Landolt[4]) gegebenen Formeln:

$$c = 2{,}3614\,\frac{\alpha}{l} - 0{,}01158\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2$$

oder:

$$c = -177{,}53 + \sqrt{31\,516{,}45 + 845{,}74\,\frac{\alpha}{l}}$$

berechnet werden. Dieselben gelten für eine Concentration von 0 bis 50 g in 100 ccm und die Polarisationstemperatur 20°.

[1]) L. A. 189, 334 (1877). — [2]) Ztschr. f. phys. Chem. 9, 698 (1892). — [3]) Förster, B. 23, 2989 (1890). — [4]) Landolt, B. 21, 204 (1888).

VII. Bestimmung der China-Alkaloide.

185. Die specifische Drehung der China-Alkaloide, sowie ihrer wichtigsten Salze ist wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, besonders zahlreiche Beobachtungen liegen vor von Hesse[1]), Oudemans[2]) und Lenz[3]), durch welche die Rotationsconstanten von Chinin, Hydrochinin, Cinchonin, Conchinin (Chinidin) und Cinchonidin, also der wichtigsten Nebenalkaloide des Chinins, mit solcher Genauigkeit ermittelt worden sind, dass sie dazu dienen können, um andere Präparate auf ihre Reinheit zu prüfen, oder die Zusammensetzung von Gemischen zu ermitteln.

Bei allen diesen Alkaloiden wechselt das specifische Drehungsvermögen in sehr bedeutendem Grade mit der Natur des Lösungsmittels, ferner wird dasselbe um so kleiner, je stärker die Concentration der Lösung und je höher ihre Temperatur ist. Hesse hat die Rotation von Flüssigkeiten untersucht, welche je nach den Löslichkeitsverhältnissen 1 bis 10 g Substanz in 100 ccm enthielten. Als Lösungsmittel diente für die reinen Alkaloide Alkohol von 97 Volumproc., für die Salze theils Wasser, theils verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Gehalte. Lenz benutzte als Lösungsmittel eine Mischung von 2 Vol. Chloroform mit 1 Vol. 97 proc. Alkohol und bestimmte das specifische Drehungsvermögen in 1- bis 3 proc. Lösung.

Trotz dieser grundlegenden Arbeiten sind bis dahin keine Methoden bekannt, welche es gestatteten, die China-Alkaloide in den Auszügen aus Chinarinden oder im Chinin des Handels auf optischem Wege zu bestimmen. Es liegt dies zum Theil daran, dass, wie schon erwähnt, die specifische Rotation in hohem Grade von den äusseren Bedingungen abhängig ist, unter denen die betreffende Lösung untersucht wird, zum Theil daran, dass die optische Analyse eines Gemenges mehrerer activer Substanzen überhaupt nicht mit Sicherheit ausführbar ist, und selbst dann, wenn nur zwei bis drei in Lösung sind, immerhin die qualitative Kenntniss derselben erforderlich ist, welche nur auf dem Wege der chemischen Prüfung erlangt werden kann. Endlich stösst die optische Bestimmung der Alkaloide in den Chinarinden-Extracten noch insofern auf Schwierigkeiten, als diese Auszüge einen gelben Farbstoff enthalten, welcher nicht für sich allein beseitigt werden kann, dessen Gegenwart aber die Beobachtung im Polarisationsapparat unsicher macht.

Man pflegt deshalb bei solchen Untersuchungen in der Weise zu verfahren, dass zunächst eine Abscheidung und Trennung der Alkaloide auf chemischem Wege vorgenommen und dann die optische Unter-

[1]) Hesse, L. A. **176**, 203; **182**, 128. — [2]) Oudemans, L. A. **182**, 33. — [3]) Lenz, Fresen. Ztschr. f. anal. Chem. **27**, 549 (1888).

suchung dazu benutzt wird, um die Resultate der chemischen Analyse zu controliren resp. die abgeschiedenen Alkaloide auf ihre Reinheit zu prüfen. Auch Lenz hat in seiner umfangreichen Arbeit über das Thema: „Was leisten die neueren Chininprüfungen?", sich zu diesem Zwecke der optischen Methode bedient.

Zur Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung eines Alkaloidgemisches kann hingegen die Kenntniss des specifischen Drehungsvermögens in allen denjenigen Fällen dienen, in welchen es sich nur um eine Mischung zweier bekannter Alkaloide handelt. Es liegen dann folgende Verhältnisse vor:

Man wägt von dem Gemisch zweier activer Substanzen c Gramme ab, löst zu 100 ccm, bestimmt in einer Röhre von l Decimeter Länge den Drehungswinkel α und berechnet hieraus die specifische Drehung $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,.\,c}$ des Gemisches. Enthält das letztere x Procent des einen Bestandtheiles, dessen specifische Rotation $[\alpha]_x$ sein soll, und $y = 100 - x$ Procente des anderen Bestandtheiles mit der specifischen Drehung $[\alpha]_y$, so ist:

$$x\,.\,[\alpha]_x + (100 - x)\,[\alpha]_y = 100\,[\alpha]$$

mithin

$$x = 100\,\frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}$$

und

$$y = 100\,\frac{[\alpha]_x - [\alpha]}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}.$$

Auf diese Weise lassen sich Gemische beliebiger activer Substanzen analysiren, vorausgesetzt, dass das specifische Drehungsvermögen für die reinen Substanzen bekannt und innerhalb der anwendbaren Concentrationen nicht allzu grossen Veränderungen unterworfen ist [1]). Auf alle Fälle ist es daher rathsam, die Concentration des Gemisches nur so gross zu wählen, als zur sicheren Berechnung der specifischen Rotation durchaus erforderlich erscheint.

In ganz ähnlicher Weise hatte bereits Hesse [2]) die specifische Rotation benutzt, um die Menge des Cinchonidinsulfates im käuflichen, von anderen Alkaloiden nahezu freien Chininsulfat zu bestimmen.

Er verfuhr in der Weise, dass er von dem fraglichen Sulfate eine 2 g wasserfreiem Salz entsprechende Menge in einem 25 ccm-Kölbchen abwog, 10 ccm Normalsalzsäure hinzufügte und mit Wasser bei 15° C. zur Marke auffüllte. Nach vollständiger Auflösung des Salzes wurde gut durchgemischt, die Lösung direct in das 220 mm lange Mantelrohr

[1]) Vergl. Hesse, L. A. **182**, 146, 152 und Oudemans, L. A. **182**, 63, 65. — [2]) Hesse, L. A. **205**, 217 (1880).

filtrirt und bei 15° im Wild'schen Polaristrobometer polarisirt. Bezeichnet α den Drehungswinkel des wasserfreien Chininsulfates unter diesen Verhältnissen (beobachtet wurde $\alpha = -40{,}309^0$), β den Drehungswinkel des wasserfreien Cinchonidinsulfates (beobachtet wurde $\beta = -26{,}598^0$), γ endlich den entsprechenden Drehungswinkel des in Untersuchung genommenen Gemisches beider Sulfate, so ergiebt sich die Menge des in der Gewichtseinheit des Gemisches vorhandenen Cinchonidinsulfates y zu:

$$y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta} = \frac{-40{,}309 - \gamma}{-13{,}711},$$

während die Menge des Chininsulfates beträgt:

$$x = \frac{\gamma - \alpha}{\alpha - \beta} = \frac{\gamma + 40{,}309}{-13{,}711}.$$

VIII. Bestimmung des Cocaïns.

186. Das specifische Drehungsvermögen des Cocaïns, $C_{17}H_{21}NO_4$, in Chloroform, und des salzsauren Cocaïns, $C_{17}H_{21}NO_4 . ClH$, in einer Mischung von 60 Gewichtstheilen absoluten Alkohols mit 90 Gewichtstheilen Wasser als Lösungsmittel ist von O. Antrick[1]) bestimmt worden. Er fand an einem möglichst reinen Präparat der Cocaïnbase:

$$[\alpha]_D^{20} = -15{,}827 - 0{,}00585\, q$$

oder:

$$[\alpha]_D^{20} = -16{,}412 + 0{,}00585\, p.$$

Es beträgt somit für:

p =	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_D^{20}$ =	− 16,38	− 16,35	− 16,32	− 16,29	− 16,26	− 16,24

Für Lösungen bis 30 Proc. Cocaïngehalt kann demnach der Werth $[\alpha]_D^{20} = 16{,}32$ der Berechnung des Procentgehaltes zu Grunde gelegt werden. Es ist:

$$-16{,}32 = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d}$$

$$p = -6{,}13\,\frac{\alpha}{l\,d}$$

und bei Anwendung eines 2 dm-Rohres:

$$p = -3{,}06\,\frac{\alpha}{d}$$

$$c = -3{,}06\,\alpha$$

[1]) B. 20, 310 (1887).

Noch eingehender ist von Antrick[1]) das specifische Drehungsvermögen des salzsauren Cocaïns untersucht worden. Die folgende Formel stellt das Mittel der an vier in ihren Eigenschaften von einander sehr wenig abweichenden Präparaten gewonnenen Beobachtungsresultate dar:

$$[\alpha]_D^{20} = -67,982 + 0,1583\,c,$$

gültig für $c = 0$ bis 25 und wahre Cubikcentimeter (d_4^{20}).

Es beträgt wiederum $[\alpha]_D^{20}$ für:

$c =$	5	10	15	20	25
$[\alpha]_D^{20} =$	$-67,19$	$-66,40$	$-65,61$	$-64,82$	$-64,02$

Die Veränderung der specifischen Rotation mit der Concentration ist demnach hier so beträchtlich, dass es nicht angeht, für die Berechnung der Concentration aus dem Drehungswinkel einen Mittelwerth des specifischen Drehungsvermögens zu Grunde zu legen. Man hat entweder in die Formel:

$$c = \frac{100 \,.\, \alpha}{[\alpha] \,.\, l}$$

für $[\alpha]$ denjenigen Werth aus vorstehender Reihe einzusetzen, welcher der zu erwartenden Concentration am nächsten kommt, oder aber man bedient sich der folgenden, aus der Formel für die specifische Rotation unmittelbar hergeleiteten Gleichung:

(1) $$c = 214,72 - \sqrt{46106,8 + 315,86\,\alpha}$$

gültig für das 2 dm-Rohr, $t = 20^0$ und $c = 0$ bis 25.

Endlich können auch die von Antrick für die Concentrationen $c = 10$ und $c = 20$ angegebenen Drehungswinkel: $\alpha = -13,280$ und $\alpha = -25,927$ benutzt werden, um c unmittelbar in Abhängigkeit vom Drehungswinkel α darzustellen. Die betreffende Formel lautet:

(2) $$c = -0,7337\,\alpha + 0,001454\,\alpha^2$$

wiederum gültig bei Anwendung des 2 dm-Rohres und innerhalb der angegebenen Grenzen.

Bei der Benutzung beider Formeln ist darauf zu achten, dass α mit richtigem, d. h. negativem Vorzeichen eingeführt wird. Bei Benutzung von Polarisationsröhren anderer Länge als 2 dm ist der abgelesene Winkel vor der Einsetzung in eine der beiden Formeln auf den für ein 2 dm-Rohr gültigen Werth zu reduciren.

Die Uebereinstimmung der nach beiden Formeln zu erhaltenden Resultate zeigt die folgende Zusammenstellung:

[1]) B. 20, 310 (1887).

α	c Concentration berechnet nach Formel (1)	c Concentration berechnet nach Formel (2)	Differenz $c_1 - c_2$
5	3,710	3,705	+ 0,005
10	7,485	7,482	+ 0,003
15	11,331	11,332	— 0,001
20	15,252	15,256	— 0,004
25	19,250	19,251	— 0,001
30	23,333	23,320	+ 0,013

IX. Bestimmung des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2$.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Nicotins auf optischem Wege ist von M. Popovici[1]) ausgearbeitet worden. Die Extraction des Nicotins aus dem Tabak nimmt man am besten nach Kissling's Verfahren vor: 20 bis 40 g homogenes, getrocknetes Tabakpulver wird mit 10 ccm einer verdünnten alkolischen Natronhydratlösung (6 g Na O H gelöst in 100 ccm 57 proc. Alkohol) übergossen und im Soxhlet'schen Apparat drei bis vier Stunden mit Aether extrahirt. Den Aetherauszug versetzt man mit 10 ccm einer ziemlich concentrirten Lösung von Phosphormolybdänsäure in Salpetersäure und schüttelt, wodurch das Nicotin mit anderen Basen (hauptsächlich Ammoniak) als leicht sich absetzender Niederschlag ausfällt. Sodann wird der überstehende Aether abgegossen, zu dem Rückstande so viel Wasser gegeben, dass ein Gesammtvolumen von 50 ccm entsteht, und endlich 8 g fein gepulvertes Barythydrat zugefügt. Man erhält auf diese Weise das Nicotin als freie Base in alkalischer Lösung, welche nach mehrstündigem Stehen und Schütteln von dem gelben Niederschlage abfiltrirt und polarisirt wird. Durch Versuche mit bekannten Mengen Nicotin wurde folgende Tabelle aufgestellt:

Gramme Nicotin in 50 ccm Lösung	Drehung im 2 dm-Rohr. Minuten	1 Minute Drehung entsprechen Gramme Nicotin
2,00	337	0,00594
1,75	298	0,00588
1,50	258	0,00582
1,25	217	0,00576
1,00	175	0,00572
0,75	133	0,00564
0,50	89	6,00562
0,25	45	0,00556

[1]) Popovici, Ztschr. f. physiolog. Chem. 13, 445 (1889).

Liegt eine alkoholische Lösung von Nicotin vor, welche andere active Substanzen nicht enthält, so können folgende von Landolt[1]) angegebene Formeln zur Bestimmung des Nicotingehaltes benutzt werden:

$$(1) \qquad p = 311{,}58 - \sqrt{97082{,}5 - 449{,}64 \frac{\alpha}{l d}}$$

gültig für die Polarisations-Temperatur 20°, die Dichte d_4^{20} und für Lösungen mit 10 bis 90 Proc. Nicotingehalt.

Ferner in Bezug auf die Concentration an Nicotin:

$$(2) \qquad c = 0{,}704 \frac{\alpha}{l} - 0{,}000\,525 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2$$

gültig für die Temperatur 20° und $c = 10$ bis 90.

[1]) Landolt, B. **21**, 203 (1888).

Sechster Theil.

Rotationsconstanten activer Körper.

In die nachstehende Sammlung wurden die Angaben über die specifische Drehung aller einigermaassen wichtigen activen Substanzen aufgenommen, und zwar geht die Durchmusterung der Literatur bis zur Mitte des Jahres 1896. Von neueren Beobachtungen konnten nur wenige noch eingefügt werden. Berücksichtigung fanden bloss diejenigen specifischen Rotationen, bei welchen alle zu ihrer Berechnung nöthigen Zahlen (Dichte, Concentration, Temperatur) in den Originalabhandlungen sich vorfanden.

Bezüglich der angewandten Zeichen sei auf Theil I, §. 1 und 2 dieses Werkes verwiesen.

1. Kohlenwasserstoffe.

(Siehe auch Terpene und Campher.)

Aethylamyl: Sdp. 91°, $d^{20} = 0{,}6895$, $[\alpha]_D = +3{,}93^0$ (*Just*, L. A. **220**, 154).
$t = 17^0$, $[\alpha]_D = +6{,}23^0$; $= 60^0$, $= +6{,}09^0$ (*Welt*, C. r. **119**, 743).

Propylamyl: $t = 16^0$, $[\alpha]_D = +6{,}44^0$; $= 54^0$, $= +6{,}25^0$ (*Welt*, l. c.).

Isobutylamyl: $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +5{,}88^0$; $= 52^0$, $= +5{,}66^0$ (*Welt*, l. c.).
$= 21^0$, $= +5{,}31^0$; $= 65^0$, $= +5{,}20^0$ (*Guye* u. *Amaral*, Arch. Sc. phys. Genève [3] **33**, 409).

Diamyl: Sdp. 159—162°, $d^{22} = 0{,}7463$, $[\alpha]_D = +8{,}69^0$ (*Just*, l. c.).
$t = 21^0$, $[\alpha]_D = +12{,}08^0$; $= 78^0$, $= +12{,}06^0$ (*Welt*, l. c.).
$= 19^0$, $= +10{,}01^0$ (*Guye* u. *Amaral*, l. c.).

Die Körper sind sämmtlich aus activem Amyljodid dargestellt worden.

2. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

1. **l-Amylalkohol**, $C_2H_5.CH_3.CH.CH_2OH$. Käuflicher Gährungsamylalkohol: $\alpha_D = -2$ bis 4^0 für 1 dm.

Von inactiven Isomeren nach *Le Bel*'s Verfahren (wiederholte Behandlung mit Chlorwasserstoffgas, wobei der inactive Theil zuerst in Amylchlorid übergeht und durch Destillation getrennt werden kann) gereinigte Präparate gaben:

$\alpha_D = -4{,}53$ bis 4,63 für 1 dm. — $[\alpha]_D = -5{,}7$, wenn $d = 0{,}81$ gesetzt wird. *Le Bel*, Bull. [2] **21**, 542; C. r. **77**, 1021.

$[\alpha]_D = -5{,}2$, $d^{22} = 0{,}818$, Siedep. 128,5 bis 129 (768 mm). *Rogers*, J. chem. Soc. **63**, 1131.

Nach *Schütz* und *Marckwald* (B. **29**, 59) sind diese Präparate noch nicht rein.

Derivate des l-Amylalkohols.

Amylchlorid:	Sdp. 97 bis 99°,	$d^{15} = 0{,}886$,	$[\alpha]_D = +1{,}24$	*Le Bel*, Bull. [2] **25**, 545.
Amylbromid:	„ 117 „ 120°,	„ $= 1{,}225$,	„ $= +3{,}5$	
Amyljodid:	„ 144 „ 145°,	„ $= 1{,}54$,	„ $= +5{,}41$	
„	„ 144 „ 146°,	$d^{20} = 1{,}538$,	„ $= +4{,}55$.	*Walden*, Z. phys. Ch. **15**, 647.

Säure-Ester und andere Amylverbindungen.

Ueber diese Körper, welche sämmtlich flüssig sind, liegen zahlreiche Bestimmungen vor, und zwar von:

1. *Walden* (Z. phys. Ch. **15**, 642 ff.). Drehung des angewandten Amylalkohols $[\alpha]_D = -4{,}78$:

	Siedepunkt	mm	d	$[\alpha]_D^{20}$
Essigsaures Amyl	141—142°	—	0,8734	+ 2,50
n-Buttersaures Amyl	176	752	0,8685	+ 2,97
iso-Buttersaures Amyl	167—168	752	0,8662	+ 2,83
Chloressigsaures Amyl	190—191	—	1,0438	+ 3,16
Brom-*n*-buttersaures Amyl	140	55	1,1899	+ 2,27
Bromisobuttersaures Amyl	129	50	1,1851	+ 2,53
Oxalsaures *di*-Amyl	260—261	757	0,9626	+ 4,93
Fumarsaures *di*-Amyl	172—173	21	0,9760	+ 5,69
Maleïnsaures *di*-Amyl	167—168	21	0,9829	+ 4,35
Chlorfumarsaures *di*-Amyl	188	23	1,0593	+ 5,74
Chlormaleïnsaures *di*-Amyl	176	23	1,0568	+ 4,60

	Siedepunkt	mm	d	$[\alpha]_D^{20}$
o-Phtalsaures *di*-Amyl	232°	43	1,0315	+ 3,88
Amylessigsäure	212—213	—	0,9146	+ 8,53
Amylessigsaures Aethyl	180—182	760	0,8765	+ 6,56
Amylessigsaures Amyl	228—230	775	0,8631	+ 7,01
Diamylessigsäure	262—263	760	0,8894	+ 18,27
Diamylessigsaures Aethyl	235—238	760	0,8701	+ 17,99
Diamylessigsaures Amyl	268—270	775	0,8594	+ 13,96
Amylmalonsäure	(Smp. 90—91°, Aceton $c = 6{,}67$)			+ 5,25
Amylmalonsaures *di*-Aethyl	244—246	—	0,9665	+ 10,14
Diamylmalonsaures *di*-Aethyl	280	760	0,9445	+ 5,82
Amylacetessigsaures Aethyl	228—232	—	0,9455	+ 11,48
Diamylacetessigsaures Aethyl	265	768	0,9120	inactiv
Amyl-*p*-nitrobenzylmalonsaures *di*-Aethyl	(Smp. 51°, Aceton $c = 20$)			+ 1,25
Amylpiperidin	185—186	—	0,8459	+ 7,94

2. *Walden* (Z. phys. Ch. **17**, 705 ff.). Drehung des angewandten Amylalkohols $[\alpha]_D = -4{,}7°$:

	Siedepunkt	mm	d	$[\alpha]_D^{20}$
i-Milchsaures Amyl	105°	22	0,9672	+ 2,64
l-Milchsaures Amyl	101—102	17	0,9667	— 3,93
i-Mandelsaures Amyl	170—171	20	1,0520	+ 2,76
l-Mandelsaures Amyl	166—167	17	1,0530	— 94,02
i-Phenylchloressigsaures Amyl	166—167	20	1,0832	+ 3,23
d-Phenylchloressigsaures Amyl	169—170	24	1,0826	+ 26,79
i-Aepfelsaures *di*-Amyl	191—192	20	1,0180	+ 3,50
l-Aepfelsaures *di*-Amyl	191—192	20	1,0176	— 6,88
i-Chlorbernsteinsaures *di*-Amyl	187—188	22	1,0314	+ 3,75
d-Chlorbernsteinsaures *di*-Amyl	187	22	1,0305	+ 25,15
Traubensaures *di*-Amyl	208	20	1,064	+ 3,37
d-Weinsaures *di*-Amyl	208	20	1,0636	+ 17,73

3. *Walden* (Z. phys. Ch. **20**, 378). Drehung des angewandten Amylalkohols $[\alpha]_D = -4{,}8$:

	Siedepunkt	mm	d	$[\alpha]_D^{20}$
Maleïnsaures *di*-Amyl	170°	29	0,9747	+ 4,62
Chlormaleïnsaures *di*-Amyl	185	25	1,0555	+ 4,03
Brommaleïnsaures *di*-Amyl	175—177	13	1,1561	+ 4,58
Bromfumarsaures *di*-Amyl	185—187	15	1,1683	+ 5,99
Citraconsaures *di*-Amyl	179	25	0,9661	+ 4,14

	Siedepunkt	mm	d	$[\alpha]_D$
Itaconsaures *di*-Amyl	170—172°	10	0,9657	+ 4,97
Antidimethylbernsteins. *di*-Amyl .	168—169	15	0,9469	+ 3,42
Paradimethylbernsteins. *di*-Amyl .	185	30	0,9452	+ 3,66
Mesoweinsaures *di*-Amyl	203—204	17	1,0658	+ 4,77
Traubensaures *di*-Amyl	201—202	16	1,064	+ 3,37

4. *Walden* (Z. phys. Ch. **20**, 573). Drehung des angewandten Amylalkohols nicht angegeben:

	Siedepunkt	mm	d	$[\alpha]_D^{20}$
n-Buttersaures Amyl	178—179°	765	0,8690	+ 2,81
Crotonsaures Amyl	190—192	750	0,8958	+ 4,24
Isobuttersaures Amyl	170—171	765	0,8619	+ 3,10
Methacrylsaures Amyl	75	20	0,8781	+ 3,51
Bernsteinsaures *di*-Amyl	178—180	25	0,9592	+ 3,76
Fumarsaures *di*-Amyl	165	10	0,9696	+ 5,93
Chlorbernsteinsaures *di*-Amyl . . .	187—188	22	1,0314	+ 3,75
Chlorfumarsaures *di*-Amyl	187	14	1,0560	+ 5,78
Methylbernsteinsaures *di*-Amyl . .	172	18	0,9529	+ 3,67
Mesaconsaures *di*-Amyl	183—184	20	0,9698	+ 5,93
Tricarballylsaures *tri*-Amyl . . .	240	25	0,9973	+ 4,01
Aconitsaures *tri*-Amyl	241—243	26	1,0029	+ 6,16
Hydrozimmtsaures Amyl	172	28	0,9721	+ 2,26
Zimmtsaures Amyl	192	29	0,9992	+ 7,51
Phenylpropiolsaures Amyl	210	55	1,0035	+ 5,58
α-Naphtoësaures Amyl	222	25	1,0605	+ 5,28
β-Naphtoësaures Amyl	265	100	1,0531	+ 9,34

5. *Guye* und *Chavanne* (C. r. **120**, 452). Drehung des angewandten gewöhnlichen Amylalkohols $[\alpha]_D = -4,4$. Drehung des angewandten *sec*-Amylalkohols nicht angegeben:

	$[\alpha]_D^{20-22}$	$[\alpha]_D^{60-70}$
Ameisensaures Amyl	+ 2,01	+ 1,98
Essigsaures Amyl	+ 2,53	+ 2,51
Propionsaures Amyl	+ 2,77	+ 2,68
Buttersaures Amyl	+ 2,69	+ 2,54
Palmitinsaures Amyl	+ 1,45	+ 1,16

	d	$[\alpha]_D$
Essigsaures *sec*-Amyl	0,962	— 4,06
Propionsaures *sec*-Amyl	0,895	— 8,55
Buttersaures *sec*-Amyl	0,889	— 8,25
Benzoësaures *prim*-Amyl	0,988	+ 4,96
Phenylessigsaures *prim*-Amyl . . .	0,982	+ 3,84
Phenylpropionsaures *prim*-Amyl . .	0,976	+ 2,15

6. *Goldschmidt* und *Freund* (Z. phys. Ch. **14**, 394). Drehung des angewandten Amylalkohols $[\alpha]_D = -4{,}29$. Folgende feste Ester wurden gelöst in Chloroform untersucht:

	p	$[\alpha]_D$
Phenylcarbaminsaures Amyl. . . .	5,248	+ 4,19
o-Tolylcarbaminsaures Amyl. . . .	5,328	+ 2,66
m-Tolylcarbaminsaures Amyl . . .	5,306	+ 3,85
p-Tolylcarbaminsaures Amyl . . .	5,277	+ 4,47

7. *Guye* und *Goudet* (C. r. **121**, 827):

	$[\alpha]_D$
d-Amylessigsaures *r*-Amyl	+ 4,36
r-Amylessigsaures *l*-Amyl	+ 1,54
d-Amylmalonsaures *r*-Amyl	+ 6,10
r-Amylmalonsaures *l*-Amyl	+ 3,48

8. *Guye* und *Amaral* (Arch. Sc. phys. Genève [3] **33**, 409; C. r. **120**, 1345) untersuchten folgende Derivate des *l*-Amylalkohols bei verschiedenen Temperaturen:

	t	$[\alpha]_D$	t	$[\alpha]_D$
Amylalkohol	16°	— 4,52	76°	— 4,12
Valeraldehyd	15	+ 14,09	72	+ 11,14
Valeraldoxim	20	+ 11,13	51	+ 9,97
Amylbromid.	18	+ 2,51	62	+ 2,07
Amyljodid	18	+ 3,67	60	+ 3,13
Amylacetat	18	+ 2,54	57	+ 2,51
Amylchloracetat	27	+ 3,00	51	+ 2,97
Amylamin	18	— 0,87	62	— 0,99
Diamylamin	18	+ 5,59	57	+ 4,71

Amylaminchlorhydrat. Wasser, $p = 7{,}84$, $[\alpha]_D = +12{,}7^0$. (*Plimpton*, J. chem. Soc. **39**, 332; C. r. **92**, 531, 883.)

Gemischte Amyläther.

Guye und *Chavanne* (C. r. **120**, 452) machen folgende Angaben:

	Siedepunkt	d	$[\alpha]_D$
Methylamyläther	87,5— 88,5°	0,754	+ 0,39°
Aethylamyläther	107,5—109	0,759	+ 0,61
Propylamyläther	125 —127	0,783	+ 0,90
Isobutylamyläther	145 —147	0,773	+ 0,96
Isoamylamyläther	145 —147	0,774	+ 0,70
Cetylamyläther	145 —147	0,805	+ 0,31
Benzylamyläther	231 —232	0,911	+ 1,83

Für andere Aether giebt *Welt* (Ann. chim. phys. [7] **6**, 115) an:

	t	$[\alpha]_D$
Phenolamyläther	17°	+ 4,01°
p-Kresolamyläther	19	+ 4,26
o-Kresolamyläther	20	+ 3,86
m-Kresolamyläther	22	+ 3,93
4, 5-Methylpropylphenolamyläther	18	+ 4,17
4, 6-Methylpropylphenolamyläther	19	+ 4,01

2. **d-Hexylalkohol,** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_2—CH_2OH}$. Aus Römisch-Kamillenöl:

Siedepunkt 154° (bei 758 mm), $d_{15} = 0{,}829$, $t = 17°$, $[\alpha]_D = +\ 8{,}2°$.

(*van Romburgh*, Rec. Trav. chim. **5**, 220.)

3. **Methylhexylcarbinol,** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,CH_3$. Durch Reduction der folgenden Verbindung erhalten:

$t = 24°$, $[\alpha]_D = +\ 4{,}69°$. (*Welt*, C. r. **119**, 855.)

Methylhexylketon. Durch Verseifung von Amylacetessigester:

$t = 21°$, $[\alpha]_D = +\ 5{,}06°$
$t = 57°$, $[\alpha]_D = +\ 4{,}41$ (*Welt*, l. c.)

3. Alkohole mit zwei bis vier Atomen Sauerstoff.

Man kennt zwar einige optisch active Verbindungen dieser Art, wie l-Propylenglycol, doch sind bei keiner derselben die optischen

Constanten genau bestimmt. Als Derivate solcher Alkohole können betrachtet werden:

Diphenyläthylendiamin, $\frac{C_6H_5}{NH_2}>CH-CH<\frac{C_6H_5}{NH_2}$. Durch Reduction von Benzyldioxim. Schmelzpunkt 90 bis 92°. Als Bitartrat gespalten.

Aether: $t = 15^0$
d-Base. $[\alpha]_D = +134,8^0$ (*Feist* u. *Arnstein*, B. **28**, 3167.)
l-Base. $[\alpha]_D = -128$

1, 5 - Tetrahydronaphtylendiamin. Als Bitartrat gespalten. Die Chlorhydrate gaben in wässeriger Lösung bei 17,5°:

d-Base. $c = 2,44$, $[\alpha]_D = +8,15^0$ (*Bamberger*, B. **23**, 292.)
l-Base. $c = 3,96$, $[\alpha]_D = -7,5$

4. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

Pentite, $CH_2OH.(CH.OH)_3.CH_2OH$.

Arabit, Schmelzp. 102°. Von *Kiliani* (B. **20**, 1234) irrthümlich als inactiv gehalten.

Kalt gesättigte Boraxlösung: $p = 9,05$, $[\alpha]_D^{20} = -5,3^0$. Nach 36 Stunden noch unverändert. (*Fischer*, *Piloty*, B. **24**, 521.)

Xylit, inactiv. *Bertrand*'s (Bull. [3] **5**, 554) Angabe $[\alpha] = +0,5^0$ ist irrthümlich.

Adonit, inactiv, auch in Boraxlösung. (*Fischer*, B. **26**, 633.)

Rhamnit, $CH_3.(CH.OH)_4.CH_2OH$. Trikline Prismen. Schmelzpunkt 121°. — Wasser, $p = 8,648$, $[\alpha]_D^{20} = +10,7^0$. (*Fischer*, *Piloty*, B. **23**, 3102.)

5. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff.

Hexite, $CH_2OH.(CH.OH)_4.CH_2OH$.

d-**Mannit**. Verhalten in wässeriger Lösung, Einwirkung von Borax und anderen Salzen, sowie von saurem Natrium- und Ammoniummolybdat siehe S. 226 bis 229.

In alkalischen Lösungen linksdrehend. Wasser mit 8 Proc. NaOH, $p = 8$, $[\alpha]_D = -3,4^0$. (*Müntz*, *Aubin*, Ann. chim. phys. [5] **10**, 566.)

Derivate:

Nitromannit, $C_6H_8(O.NO_2)_6$:

Aether . . . $p = 4,2$, $[\alpha]_j = +70,2^0$. (*Krecke*, Arch. Néerl. VII, 1872.)
Alkohol . . . $p = 2$, $[\alpha]_j = +63,7$. „ „ „ „ „
Alkohol . . . $c = 7,5$, $[\alpha]_D = +40$. (*Krusemann*, B. **9**, 1468.)

Hexachlorhydrin, $C_6H_6Cl_6$:

Benzol . . . $[\alpha]_D = +18,5^0$. (*Mourges*, C. r. **111**, 112.)

l-**Mannit.** In Boraxlösung stark linksdrehend. (*Fischer*, B. 23, 375.)

Isomannit. Wasser, $p = 6$, $[\alpha]_D = +91,36^0$. Alkohol, $p = 3$, $[\alpha]_D = +94,66^0$. (*Fauconnier*, Bull. [2] **41**, 119.)

Dulcit. Auch in Boraxlösung inactiv. *Fischer*, *Hertz* (B. **25**, 1247), *Bouchardat*'s Angabe (Ann. chim. phys. [4] **27**, 68, 145), dass Diacetyl- und Tetracetyldulcit schwach rechts drehen, ist von *Crossley* (B. **25**, 2564) widerlegt worden.

Sorbit. Siehe S. 226 bis 229.

d-**Talit.** Dreht in Wasser schwach rechts, mit Borax und Alkali schwach links. (*Fischer*, B. **27**, 1524.)

Rhamnohexit, $CH_3.(CH.OH)_5.CH_2OH$. Wasser, $c = 10,4$, $t = 20$, $[\alpha]_D = +14,0^0$. (*Fischer*, *Piloty*, B. **23**, 3827.)

d-**Inosit,** $C_6H_{12}O_6$ und Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Wasser, $p = 10$ (wasserfrei), $[\alpha]_D = +65,0^0$. (*Maquenne*, C. r. **109**, 968.)

Methyl-*d*-Inosit, Pinit, $C_6H_{11}O_6.CH_3$.

Alkohol $[\alpha]_D = +65,51^0$. (*Maquenne*, C. r. **109**, 812.)
Wasser $[\alpha]_D = +65,7$. (*Combes*, C. r. **110**, 46.)

Matezit, identisch mit Pinit. Schmelzp. 187°.

Wasser $[\alpha]_D = +66,0^0$. (*Combes*, C. r. **110**, 46.)
Wasser $c = 3,625$, $[\alpha]_D = +64,7$. (*Girard*, C. r. **110**, 84.)
" $c = 11,867$, $[\alpha]_D = +65,2$. " "

l-**Inosit.** Wasser, $[\alpha]_D = -65^0$. (*Tanret*, C. r. **109**, 908.)

Methyl-*l*-Inosit, Quebrachit. Wasser, $[\alpha]_D = -80^0$. (*Tanret*, l. c.)

6. Alkohole mit sieben und mehr Atomen Sauerstoff.

Heptite, $CH_2OH.(CH.OH)_5.CH_2OH$.

d-**Mannoheptit,** $C_7H_{16}O_7$, Perseït. Aus *Laurus persea L.* dargestellter Perseït ist nach *Müntz* und *Marcano* (Ann. chim. phys. [6] **3**, 279) inactiv, nach *Gernez* (C. r. **114**, 480) schwach linksdrehend, und zwar ist in wässeriger Lösung für $c = 7,36$, $[\alpha]_D^{15} = -1,22^0$.

Aus *d*-Mannoheptose dargestellt: Kalt gesättigte Boraxlösung, $c = 8$, rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = +4,75^0$. (*Fischer*, *Passmore*, B. **23**, 2226.)

Ueber die Einwirkung von saurem Natrium- und Ammoniummolybdat siehe S. 228.

Volemit, $C_7H_{16}O_7$. Wasser, $p = 10$, $[\alpha]_D^{20} = +1,92^0$. (*Fischer*, B. **28**, 1973.)

Galaheptit, $C_7H_{16}H_7$. Wasser + Borax, $p = 8,8$, $[\alpha]_D^{20} = -4,35^0$. (*Fischer*, L. A. **288**, 147.)

α-Glucooctit, $C_8H_{18}O_8$. Wasser, $p = 10{,}24$, $d = 1{,}038$, $[\alpha]_D^{20} = +2{,}0^0$. Nach Boraxzusatz dreimal stärker. (*Fischer*, L. A. 270, 99.)

7. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

d-**Valeriansäure**, Methyläthylessigsäure, $C_2H_5 . CH_3 . CH . CO_2H$. Aus *l*-Amylalkohol.

[Aus Amylalkohol von $[\alpha]_D = -4{,}4^0$. Siedepunkt 173 bis 174° (730 mm)], $d^{22} = 0{,}938$, $[\alpha]_D = +13{,}64^0$. (*Guye* und *Chavanne*, C. r. **116**, 1455.)

[Aus Amylalkohol von $[\alpha]_D^{22} = -5{,}2^0$. Siedep. 174,5° (768 mm)], $d_{22}^{22} = 0{,}936$, $[\alpha]_D^{22} = +13{,}9^0$. (*Roger*, J. chem. Soc. **63**, 1134.)

$[\alpha]_D^{11} = +11{,}27$; $[\alpha]_D^{59} = +10{,}84^0$. (*Guye*, *Amaral*, Arch. Sc. phys. Genève [3] **33**, 409.)

Nach *Schütz* und *Marckwald* (B. **29**, 59) enthalten Valeriansäuren von dem angegebenen Drehvermögen noch etwa 20 bis 25 Proc. Verunreinigungen. Für die reine Substanz muss $[\alpha]_D = +17$ bis 18° sein, siehe *l*-Valeriansäure.

Derivate:

Valeraldehyd. Siedepunkt 92,5°, $d_D^0 = 0{,}8209$, $[\alpha]_D = +1{,}7^0$ (höchster Werth). (*Erlenmeyer* und *Hell*, L. A. **160**, 257.)

$[\alpha]_D^{15} = +14{,}09$; $[\alpha]_D^{72} = +11{,}14^0$. (*Guye* und *Amaral*, Arch. Sc. phys. Genève [3] **33**, 409.)

Valeraldoxim, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}13$; $[\alpha]_D^{51} = 9{,}97^0$. (*Guye* und *Amaral*, a. a. O.)

Ester der *d*-Valeriansäure:

	Siedep. (730 mm)	d^{22}	$[\alpha]_D$	
Methylester	113 bis 115°	0,882	+ 16,83°	Aus Valeriansäure $[\alpha] = +13{,}64$.
Aethylester	131 „ 133	0,864	+ 13,44	
N-Propylester	154 „ 157	0,860	+ 11,68	
N-Butylester	173 „ 176	0,856	+ 10,60	
Isobutylester	165 „ 167	0,855	+ 10,48	
Benzylester	246 „ 250	0,982	+ 5,53	

(*Guye* und *Chavanne*, C. r. **116**, 1455.)

Weitere Beobachtungen von *Guye* und *Guerchgorine* (C. r. **124**, 230).

l-**Valeriansäure.** Zuerst von *Schütz* und *Marckwald* (B. **29**, 52) durch Spaltung von synthetischer Säure (aus Aethylmethylmalonsäure) mittelst Brucin erhalten. Siedepunkt 173 bis 174°. Mittelst der Strahlenfiltermethode (§. 158, S. 387) wurde die Drehung für folgende Lichtarten bestimmt:

	Wellenlänge λ	Temp. 20° $d_4^{20} = 0{,}934$	Temp. 30° $d_4^{30} = 0{,}926$
Roth	665,9 $\mu\mu$	$[\alpha] = -13{,}50°$	$[\alpha] = -12{,}91°$
Gelb (Na)	589,2	17,85	17,02
Grün	533,0	22,57	21,44
Hellblau	488,5	27,75	26,29
Dunkelblau	448,2	34,19	32,63

d-**Capronsäure**, β-β-Methyläthylpropionsäure, $C_2H_5 . CH_3 . CH . (CH_2 . CO_2H)$.

Aus *d*-Hexylalkohol. Siedep. 196 bis 198° (770 mm), $d^{15} = 0{,}930$, $[\alpha]_D^{19} = +8{,}92°$. (*v. Romburgh*, Rec. Trav. chim. 5, 222.)

Capronsäure-Hexylester. Siedep. 233 bis 234° (768 mm), $d^{15} = 0{,}867$, $[\alpha]_D^{19} = +12{,}86°$. (*v. Romburgh.*)

Ueber weitere Ester siehe *Guye* u. *Guerchgorine* (C. r. **124**, 230).

d-**Amylessigsäure**, $C_2H_5 . CH_3 . CH . (CH_2 . CH_2 . CO_2H)$. Durch Verseifen von Amylacetessigester:

Säure	$t = 20°$,	$[\alpha]_D = +8{,}44°$,	$t = 54°$,	$[\alpha]_D = +7{,}64°$,
Methylester . .	„ $= 25$,	„ $= +6{,}71$,	„ $= 75$,	„ $= +5{,}92$,
Aethylester . .	„ $= 21$,	„ $= +6{,}66$,	„ $= 72$,	„ $= +5{,}87$.

(*Welt*, C. r. **119**, 855.)

Amylester siehe unter Amylalkohol.

Parasorbinsäure, Sorbinöl, $C_6H_8O_2$. $[\alpha]_j = +40{,}8°$. (*Doebner*, B. **27**, 348.)

d-**Pipecolinsäure**, $C_5H_{10}N . CO_2H$. Durch Spaltung der racemischen Säure mittelst *d*-Weinsäure erhalten:

Wasser $p = 19{,}93$, $[\alpha]_D^{25} = +33{,}4°$,
„ „ $= 9{,}92$, „ $= +35{,}7$.

l-Pipecolinsäure. Mittelst *l*-Weinsäure gewonnen:

Wasser $p = 9{,}92$, $[\alpha]_D^{25} = -34{,}8°$. (*Mende*, B. **29**, 2887.)

8. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff und Derivate.

d-**Milchsäure**, $CH_3 . CH . OH . CO_2H$. Fleischmilchsäure (Paramilchsäure). Wie zuerst *Wislicenus* (L. A. **167**, 302) nachwies, entstehen beim Concentriren wässeriger Fleischmilchsäurelösungen stets gewisse Mengen des Esteranhydrids, $C_6H_{10}O_5$, und Lactids, $C_6H_8O_4$, welche beiden Körper stark links drehen. Die Rechtsdrehung der Milchsäure wird daher zu klein gefunden. Beim Stehen wässeriger Lösungen gehen die Anhydride allmälig in Säure über und die Drehung nimmt zu. Siehe §. 75, S. 250. — Als höchste Werthe wurden erhalten:

$c = 42{,}97$,	$[\alpha]_D = +2{,}91°$	(*Wislicenus*, L. A. **167**, 324 bis 327.)
32,84,	3,46	
21,25,	2,66	
7,38,	2,78	

Ferner von *Hoppe-Seyler* u. *Araki* (Z. f. physiolog. Ch. **20**, 369):

$p = 39{,}85$,	$d = 1{,}0907$,	$[\alpha]_D^{11,5} = +3{,}48$ bis $3{,}54^0$,
22,90,	1,0538,	2,53,
11,19,	1,0273,	1,57 bis 1,89.

Für die von *Krafft* u. *Dyes* (B. **28**, 2589) dargestellte reine Milchsäure liegen keine Angaben über Drehung vor.

Anhydride. Ein Präparat, welches 84 Proc. $C_6H_{10}O_5$ und 16 Proc. $C_3H_4O_2$ enthielt, gab in alkoholischer Lösung: $c = 19{,}54$, $[\alpha]_D = -85{,}9^0$. (*Wislicenus*, L. A. **167**, 321.)

Sind in Milchsäurelösungen nur einige Procente der Anhydride enthalten, so zeigen dieselben bereits Linksdrehung.

d-Milchsaure Salze.

Dieselben zeigen sämmtlich Linksdrehung.

Zinksalz, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Die Drehung wässeriger Lösungen nimmt beim Verdünnen in schwachem Grade zu. Für das wasserhaltige Salz wurde gefunden:

1) $c = 16{,}05$ *),	$[\alpha]_D = -6{,}36^0$,	2) $p = 9{,}08$,	$[\alpha]_D = -6{,}56^0$,
11,01 *),	6,36,	8,29,	6,64,
7,47,	6,83,	6,53,	6,84,
6,13,	7,41,	5,89,	6,83,
5,26,	7,60.	4,18,	7,55.
*) Uebersättigt. (*Wislicenus*, L. A. **167**, 332.)		(*Hoppe-Seyler* u. *Araki*, Z. f. physiolog. Ch. **20**, 371.)	

3) $c = 7{,}49$, $[\alpha]_D = -6{,}83^0$. (*Purdie*, J. chem. Soc. **63**, 1154.)

Zinkammoniumsalz, $Zn.NH_4(C_3H_5O_3)_3 + 2H_2O$.

Wasser, $c = 8{,}00$, $[\alpha]_D = -6{,}06^0$. (*Purdie*, J. chem. Soc. **63**, 1152.)

Calciumsalz, $2Ca(C_3H_5O_3)_2 + 9H_2O$.

Wasser, $c = 7{,}23$, $[\alpha]_D = -3{,}87^0$. (*Wislicenus*, l. c.)
„ $p = 6{,}25$, $[\alpha]_D = -3{,}85$. (*Hoppe-Seyler* u. *Araki*, l. c.)

Lithiumsalz, $Li.C_3H_6O_3$.

Wasser, $p = 5$ bis 12, $[\alpha]_D = -10{,}95$ bis $12{,}28^0$. (*Hoppe-Seyler* u. *Araki*, l. c.)

d-Milchsäure-Ester.

Methylester . .	$d_4^{13} = 1{,}100$,	$[\alpha]_D = -11{,}1^0$	(*Walker*, J. chem. Soc. **67**, 916.)
Propylester . .	$d_4^{19} = 1{,}004$,	$[\alpha]_D = -17{,}06$	

Weitere Bestimmungen von *Frankland* u. *Henderson* [Proc. chem. Soc. **11**, 54 (1895)].

l-**Milchsäure.** Durch Spaltung von Gährungsmilchsäure mittelst Strychnin (§. 33, S. 93), oder Einwirkung von *Bacillus acidi laevolactici* auf Rohrzucker.

Wasser, $c = 64{,}8$, $[\alpha]_D = -4{,}3^0$. (*Schardinger*, Wien. M. **11**, 551.)
„ $p = 12{,}43$, $d = 1{,}0348$, $t = 23{,}3$, $[\alpha]_D = -4{,}72^0$.
„ „ $= 6{,}57$, „ $= 1{,}0192$, „ $= 23{,}6$, „ $= -5{,}86$.
(*Hoppe-Seyler* u. *Araki*, Z. physiolog. Ch. **20**, 369.)

l-Milchsaure Salze.

Zeigen in wässeriger Lösung Rechtsdrehung.

Zinksalz, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$.

1) $c =$	16,08	12,66	5,85	5,57	(*Schardinger*, l. c.)
$[\alpha]_D =$	+ 5,4	+ 5,2	+ 6,5	+ 6,3°	

2) $c = 7{,}484$, $[\alpha]_D = +6{,}81°$. (*Purdie*, J. chem. Soc. **63**, 1154.)

3) $p = 6{,}751$, $d_4^{17} = 1{,}0318$, $[\alpha]_D = +6{,}32°$. (*Purdie, Walker*, J. chem. Soc. **61**, 762.)

Zinkammoniumsalz, $Zn.NH_4(C_3H_6O_3)_3 + 2H_2O$.

$p = 8{,}63$, $d_4^{18} = 1{,}035$, $[\alpha]_D^{18} = +6{,}49°$ (*Purdie, Walker*, J. chem.
„ $= 5{,}87$, „ $= 1{,}024$, „ $= +7{,}07$ Soc. **61**, 761.)

Lithiumsalz, $Li.C_3H_6O_3$.

$p = 3{,}7$ bis $9{,}1$, $[\alpha]_D = +13{,}5$ bis $12{,}7°$. (*Hoppe-Seyler* und *Araki*, Z. physiolog. Ch. **20**, 372.)

Natriumsalz. Siehe §. 57, S. 178.

Aethylester.

$d_4^{19} = 1{,}030$, $[\alpha]_D = +14{,}52°$. (*Walker*, J. chem. Soc. **67**, 917.)
$[\alpha]_D = +14{,}19°$. (*Klimenko*, J. russ. ch. Ges. **12**, 30.)
$[\alpha]_D = +8{,}6$. [*Frankland* u. *Henderson*, Proc. chem. Soc. **11**, 54 (1895).]

Chlorpropionsäure, $CH_3.CHCl.CO_2H$.

Methylester der *d*-Säure .	$d_4^{20} = 1{,}1520$,	$[\alpha]_D = +19{,}01°$	(*Walden*, B. **28**, 1293.)
Aethylester „ *d*- „ .	„ $= 1{,}0888$,	„ $= +12{,}86$	
Methylester „ *l*- „ .	$d_4^5 = 1{,}158$,	„ $= -26{,}83$	(*Walker*, J. ch. Soc. **67**, 918.)
Aethylester „ *d*- „ .	$d_4^{11,5} = 1{,}087$,	„ $= +19{,}51$	
Propylester „ *d*- „ .	$d_4^6 = 1{,}065$,	„ $= +11{,}0$	

Brompropionsäure, $CH_3.CHBr.CO_2H$.

Methylester der *d*-Säure .	$d_4^{17} = 1{,}482$,	$[\alpha]_D = +42{,}65°$	(*Walker*, l. c.)
Aethylester „ *l*- „ .	$d_4^{10} = 1{,}386$,	„ $= -31{,}45$	
Propylester „ *l*- „ .	$d_4^{14} = 1{,}315$,	„ $= -21{,}98$	

β-Oxybuttersäure, $CH_3.CH.OH.CH_2.CO_2H$.

Die *l*-Form ist in diabetischem Harn gefunden worden. (*Minkowski*, B. **17**, Ref. 334, 535. *Külz*, B. **17**, Ref. 534; **18**, Ref. 451.)

Säure. Wasser, $[\alpha]_D = -20{,}6°$. (*Minkowski.*)
$[\alpha]_D = -23{,}4$. (*Külz*, B. **20**, Ref. 591.)

Natriumsalz. Wasser, $p = 32{,}1$, $[\alpha]_D = -15°$. (*Minkowski.*) $p = 20{,}9$, $d_4^{20} = 1{,}0900$, $[\alpha]_D = -13{,}93°$. (*Deichmüller, Szymanski* und *Tollens*, L. A. **228**, 94.)

Silbersalz. $[\alpha]_D = -10{,}1°$ (*M.*); $c = 1{,}4$, $[\alpha]_D = -8{,}64°$. (*Külz.*)

Eine Reihe von Estern der *d*- u. *l*-Oxybuttersäure ist von *Guye* und *Jordan* (C. r. **120**, 1274; ferner **120**, 630) untersucht worden.

d-**Leucin**, $C_4H_9-C(H)<^{COOH}_{NH_2}$.

In salzsaurer Lösung linksdrehend.

Aus Conglutin:

20 proc. HCl $c = 4,73$, $[\alpha]_D = -17,5^0$.

Aus activem (Conglutin-) Leucin:

20 proc. HCl $c = 5,00$, $[\alpha]_D = -17,3^0$.

Aus inactivem Leucin:

20 proc. HCl $c = 4,37$, $[\alpha]_D = -17,4^0$.

(*Schulze*, *Bosshard*, Z. physiolog. Ch. **10**, 143; *Schulze*, *Likiernik*, B. **24**, 472.)

Durch Spaltung der aus Gährungscapronsäure erhaltenen α-Amidosäure mittelst *Penicillium glaucum* stellt *Schulze* (B. **26**, 56) ein von den gewöhnlichen Leucinen verschiedenes actives Leucin dar, das in Salzsäure linksdrehend ist:

Säure $c = 4$ bis 5, $[\alpha]_D = -26,0$ bis $-26,5^0$.

l-**Leucin.** In wässeriger Lösung linksdrehend (*Lewkowitsch*, B. **17**, 1439); in saurer oder alkalischer Lösung rechtsdrehend.

Aus Caseïn:

10 proc. HCl $c = 6,4$, $[\alpha]_D = +17,54^0$ } (*Mauthner*, Z. physiolog. Ch. **7**, 222.)
Alkalisch „ $= 5,6$, „ $= +6,65$

Aus Rübenmelasse:

4 proc. NaOH . . . $c = 2,371$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +8,05^0$. (*Landolt*, B. **27**, 2838.)

Aus Conglutin:

19 proc. HCl $c = 5,00$, $[\alpha]_D = +17,31^0$. (*Schulze* u. *Bosshard*, Z. physiolog. Ch. **9**, 100.)

20 proc. HCl „ $= 4,73$, „ $= +17,3$. (*Schulze*, B. **26**, 56.)

Ricinelaïdinsäure, $CH_3(CH_2)_5CHOH.CH:CH.(CH_2)_8COOH$. Schmelzpunkt 53⁰:

Aceton . . . $c = 5$ bis 15, $[\alpha]_D = +4,8$ bis $5,4^0$ } (*Walden*, B. **27**, 3471.)
Alkohol . . . „ $= 12$, „ $= +6,67^0$

Ricinölsäure. Isomer mit Ricinelaïdinsäure:

Aceton . . . $c = 4,8$ bis 21, $t = 22^0$, $[\alpha]_D = +6,27$ bis $7,5^0$. (*Walden*.)

Ricinstearolsäure, $C_{17}H_{30}OH.COOH$. Schmelzpunkt 51⁰:

Aceton . . . $c = 6,4$, $[\alpha]_D = +13,67^0$. (*Walden*.)

d-**Mandelsäure**, $C_6H_5.CHOH.CO_2H$. Schmelzpunkt 132,8⁰. Durch Spaltung der inactiven Säure vermittelst des Cinchoninsalzes oder durch *Penicillium glaucum*. (*Lewkowitsch*, B. **16**, 1568.)

Wasser $p = 2,886$, $d = 1,0055$, $[\alpha]_D^{20} = 156,57^0$.

Cinchoninsalz:

Chloroform + Alkohol . . $p = 1,944$, $[\alpha]_D^{20} = +153,91^0$.

l-**Mandelsäure.** Schmelzpunkt 132,8°. Aus Amygdalin oder durch Spaltung der inactiven Säure (vermittelst des Cinchoninsalzes oder durch *Saccharomyces ellipsoïdeus* und einen Schyzomyceten). (*Lewkowitsch*, B. **16**, 1571.)

Die specifische Drehung der Lösungen in Wasser und Eisessig nimmt beim Verdünnen nach folgenden Formeln ab:

Wasser	$q = 91$ bis 97,	$[\alpha]_D^{20} = -212{,}52 + 0{,}5777\,q$,
Eisessig	„ $= 82$ „ 97,	„ $= -209{,}95 + 0{,}2714\,q$.

(*Lewkowitsch*, B. **16**, 1567.)

Eine Erhöhung der Temperatur der Lösungen um 10° bewirkt Abnahme der specifischen Drehung um ca. 5°.

l-Cinchoninsalz. Leichter löslich als das *d*-Salz.
Alkohol + Chloroform $p = 1{,}946$, $[\alpha]_D^{20} = +91{,}64°$. (*Lewkowitsch*, B. **16**, 1574.)

Walden (Z. phys. Ch. **17**, 706 ff.) giebt folgende Constanten für *l*-Mandelsäure und deren Derivate:

Freie Säure.	Aceton	$c =$ 2,50,	$[\alpha]_D^{22} =$	— 148,0°,
(Smp. 131—132°)	Wasser	2,45,		— 153,06.
Amid.	Aceton	2,50,		— 66,6,
(Smp. 122—122,5°)	„	1,50,		— 66,7.
Methylester.	Schwefelkohlenstoff .	3,33,		— 214,1,
(Sdp. 160°, 32 mm)	„ .	1,67,		— 217,0,
	Aceton	3,33,		— 110,2.
Aethylester.	Ueberschmolzen . . .	$d =$ 1,1270,		— 123,12,
(Sdp. 150°, 21 mm,	Chloroform	$c =$ 6,67,		— 128,4,
Smp. 35°)	„	3,33,		— 126,4,
	Aceton	5,81,		— 90,62,
	„	1,16,		— 87,1,
	Schwefelkohlenstoff .	5,00,		— 180,0,
	„ .	2,50,		— 180,0,
	„ .	0,88,		— 180,5.
Isobutylester.	Ueberschmolzen . . .	$d =$ 1,0870,		— 100,73,
(Sdp. 159°, 19 mm, fest)	Schwefelkohlenstoff .	$c =$ 5,0,		— 146,6,
	„ .	2,5,		— 144,0.
i-Amylester	Sdp. 166—167°, 17 mm	$d =$ 1,0531,	$[\alpha]_D =$	— 96,46.
l-Amylester	„ 166—167°, 17 „	1,0530,	„	— 94,02.
Acetylmandelsäuremethylester . . .	„ 177°, 45 „	1,1546,	„	— 146,37.
Propionylmandelsäuremethylester	„ 184°, 45 „	1,1261,	„	— 135,5.
Propionylmandelsäureäthylester	Ueberschmolzen . . .	$d =$ 1,0936,	„	— 113,7,
(Sdp. 177°, 30 mm,	Chloroform	$c =$ 10,0	„	— 110,8,
Smp. 33°)	„	5,0	„	— 109,4,
	Schwefelkohlenstoff .	5,0	„	— 131,5,
	„	2,5	„	— 126,8.

Valerylmandelsäure-äthylester	Sdp. 173—174°, 18 mm,	$d = 1,0544$,	$[\alpha]_D = -$ 97,06°
	Schwefelkohlenstoff .	$c = 10,0$,	—117,25
	" .	5,0,	—116,9
Acetylmandelsäure	Smp. 56°, Aceton . .	3,33,	—156,4.

Ferner giebt *Walden* (Z. phys. Ch. **17**, 714; B. **28**, 1295) folgende Beobachtungen:

d-**Phenylchloressigsäure,** $C_6H_5.CHCl.COOH$. Aus *l*-Mandelsäure. Schmelzpunkt 56 bis 58°:

Benzol	$c =$ 3,33,	$[\alpha]_D = +$ 132,13°
"	5,33,	+ 131,6
Schwefelkohlenstoff .	4,00,	+ 131,3
Chloroform	5,33,	+ 107,9.

Chlorid, flüssig. Sdp. 120° (23 mm)	Schwefelkohlenstoff $c =$ 6,0,		$[\alpha]_D = +$ 158,33°
Methylester, flüssig. Sdp. 135—136° (22 mm)		$d =$ 1,2087,	+ 107,55
Aethylester, flüssig. Sdp. 162° (45 mm)		$d_4^{20} =$ 1,1594,	+ 25,19
In Schwefelkohlenstoff.	$p =$ 4,96,	$d =$ 1,2527,	+ 26,39
n-Propylester. Sdp. 180°,	60 mm,	1,1278,	+ 23,94
i-Amylester. " 167—168°,	20 "	1,0828,	+ 23,31
l-Amylester. " 169—170°,	24 "	1,0826,	+ 26,79.

d-**Phenylbromessigsäure,** $C_6H_5.CHBr.CO_2H$. Aus *l*-Mandelsäure. Schmelzpunkt 76 bis 78°:

Benzol $c =$ 8,0, $[\alpha]_D = +$ 45,4°.

Bromid,	flüssig.	Sdp. 145—147°,	24 mm,	$d_4^{20} =$ 1,853,	$[\alpha]_D = +$ 44,53°
Methylester,	"	" 172°,	53 "	1,4421,	+ 29,82
Aethylester,	"	" 164°,	20 "	1,3893,	+ 16,56
Isobutylester,	"	" 167—168°,	19 "	1,2892,	+ 9,77.

d-**Isopropylphenylchloressigsäure,** $C_3H_7.C_6H_4.CHCl.CO_2H$. Schmelzpunkt 75 bis 76°:

Benzol $c =$ 3,0, $[\alpha]_D = +$ 23,3°.

d-**Isopropylphenylglycolsäure,** $C_3H_7.C_6H_4.CHOH.CO_2H$. (*Fileti*, J. pr. Chem. [2] **46**, 561; Gazz. chim. **22**, 2, 395.) Durch Krystallisation des Cinchoninsalzes der inactiven Säure. Schmelzpunkt 153 bis 154°:

Alkohol . . . $c =$ 4,0568, $t =$ 17°, $[\alpha]_D = +$ 134,9°.

Chininsalz. Smp. 192—193°. (*Fileti*.)
Alkohol . . . $c =$ 0,9248, $t =$ 24°, — 79,4°.

Cinchoninsalz. Smp. 201°. (*Fileti*.)
Alkohol . . . $c =$ 2,3014, $t =$ 13°, + 136,8°.

l-**Isopropylphenylglycolsäure.** Durch Krystallisation des Chininsalzes der inactiven Säure (*Fileti*). Schmelzpunkt 153 bis 154°:

Alkohol . . . $c = 4{,}0916$, $t = 17^0$, $[\alpha]_D = -135^0$.

Chininsalz. Smp. 204—205°. (*Fileti.*)

Alkohol . . . $c = 0{,}3800$, $t = 13^0$, $-118{,}4^0$.

Cinchoninsalz. Smp. 167°. (*Fileti.*)

Alkohol . . . $c = 1{,}3308$, $t = 24^0$, $+83{,}4^0$.

d-**Tropasäure**, $C_6H_5.CH(CH_2OH).CO_2H$. Schmelzpunkt 127 bis 128°, $[\alpha]_D = +71{,}4$. Lösungsmittel und Concentration nicht angegeben. (*Ladenburg* u. *Hundt*, B. 22, 2591.)

l-**Tropasäure.** Schmelzpunkt 123°, $[\alpha]_D = -65{,}2^0$. (*L.* u. *H.*)

9. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff und Derivate.

d-**Glycerinsäure**, $CH_2OH.CH.OH.CO_2H$.

Die durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure erhaltene racemische Säure ist gespalten worden mittelst *Penicillium glaucum* (*Lewkowitsch*, B. 16, 2720) und *Bacillus aethaceticus* (*Frankland* und *Frew*, J. chem. Soc. 59, 96). Im ersteren Falle bleibt die linksdrehende, im zweiten die rechtsdrehende Säure unangegriffen.

Auch hier sind, wie bei der Milchsäure, die Drehungsbestimmungen ungenau, weil beim Eindampfen wässeriger Lösungen Uebergang in ein wahrscheinlich linksdrehendes Anhydrid stattfindet:

$c = 20$ Säure (Kalksalz und Oxalsäure), $[\alpha]_D^{12} = +2{,}14^0$.
(*Frankland* und *Frew*, J. chem. Soc. 59, 101.)

Salze der *d*-Säure. Linksdrehend.

Ausführliche Beobachtungen haben *Frankland* und *Appleyard* (J. chem. Soc. 63, 296) angestellt, welche folgende Zahlen gaben:

Formel	c	t^0	$[\alpha]_D$	
			wasserhaltiges Salz	wasserfreies Salz
$Li(C_3H_5O_4)$	10	11	—	$-20{,}66^0$
$Na(C_3H_5O_4) + \frac{1}{2}H_2O$. . .	10	12	—	$-16{,}13$
$K(C_3H_5O_4)$	11,635	18	—	$-16{,}46$
$K(C_3H_5O_4)(C_3H_6O_4)$	10,359	18	—	$-9{,}24$
$NH_4(C_3H_5O_4)$	10,610	20	—	$-18{,}05$
$Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$	10	17	$-11{,}66$	$-13{,}34$
$Sr(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$	10	15	$-10{,}08$	$-11{,}91$
$Ba(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$	10	—	$-9{,}07$	$-10{,}01$
$Mg(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$	10	19	$-18{,}65$	$-20{,}08$
$Zn(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$	10	16	$-22{,}18$	$-23{,}63$
$Cd(C_3H_5O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. . .	10	19	$-14{,}11$	$-15{,}29$

Ester der *d*-Säure: Linksdrehend.

Frankland und *Mac Gregor* (J. chem. Soc. **63**, 511, 1410) haben folgende flüssige Ester untersucht:

Methylester	d_{15}^{15} = 1,2798,	t = 15°,	$[\alpha]_D$ = — 4,80°
Aethylester	1,1921,	15°,	— 9,18
N-Propylester	1,1448,	17°,	— 12,94
Isopropylester	1,1303,	15°,	— 11,82
N-Butylester	1,1084,	17°,	— 13,19
Isobutylester	1,1051,	18—19,5°,	— 14,23
Sec-Butylester	1,1052,	19°,	— 10,58
Heptylester	1,0390,	18°,	— 11,30
Octylester	1,0263,	19°,	— 10,22.

Ueber Amylester der *d*-Glycerinsäure siehe *Frankland* und *Price* (J. chem. Soc. **71**, 253).

Ester der *d*-Diacetylglycerinsäure wurden von *Frankland* und *Mac Gregor* (J. chem. Soc. **63**, 1419) geprüft.

Phenyldichlorpropionsäure (Zimmtsäuredichlorid), $C_6H_5.CHCl—CHCl.CO_2H$, wurde vermittelst Strychnin gespalten.

d-Säure, $[\alpha]_D = + 66,5°$.

Methylester:	Alkohol	$[\alpha]_D$ = + 61,9°
Aethylester:	„	+ 64,1.

l-Säure, $[\alpha]_D = — 65,9°$. (*Finkenbeiner*, B. **27**, 889.)

Hier mögen ferner noch folgende Verbindungen Platz finden:

(*l*?)-**Tyrosin**, $C_6H_4(OH)CH.NH_2.CO_2H$. Schmelzpunkt 235° (*Lippmann*, B. **17**, 2837); 290° (*Erlenmeyer* u. *Lipp.*, L. A. **219**, 173). Drehung in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säure oder Alkali:

Aus Seide:

21 proc. HCl	c = 4,51,	t = 16,2°,	$[\alpha]_D$ = — 7,98°
11,6 proc. KOH . . .	5,8,	20,5,	— 9,01
11,6 proc. KOH . . .	11,51,	16,1,	— 8,86.

(*Mauthner*, Monatsh. f. Chem. **3**, 343.)

Aus Rübenmelasse:

21 proc. HCl	c = 3,92,	t = 20°,	$[\alpha]_D$ = — 8,07°.

(*Landolt*, B. **17**, 2838.)

Aus Conglutin:

21 proc. HCl	c = 5,	$[\alpha]_D$ = — 8,48°
4 proc. HCl	5,	— 15,6.

(*Schulze*, *Bosshard*, Z. physiolog. Ch. **9**, 98.)

Ein rechtsdrehendes Tyrosin ist bekannt ($[\alpha]_D = + 6,85$; *Lippmann*, B. **17**, 2839), doch bleibt noch unentschieden, ob dasselbe nicht stellungsisomer ist.

Cystin, $[SC(CH_3)(NH_2)(COOH)]_2$.

Gelöst in Ammoniak: $p = 1{,}031$, $[\alpha]_j = -141{,}1^0$.
(*Külz*, Z. f. Biologie von Kühne u. Voit, **20** [N. F. 2], 9.)

„ „ verd. Salzsäure: $c = 0{,}8$ bis 2, $[\alpha]_D = -205{,}86^0$.
(*Mauthner*, Z. physiolog. Ch. **7**, 225.)

„ „ „ „ $c = 2{,}13$, $[\alpha]_D = -214^0$.
(*Baumann*, Z. physiolog. Ch. **8**, 305.)

Derivate:

Bromphenylmercaptursäure, $CH_3 . CONH . C(SC_6H_4Br)(CH_3) . COOH$.

Alkohol $p = 12$ bis 15, $[\alpha]_D = -6{,}7^0$.
Verd. NaOH . . . 25, $+6{,}4$.

Phenylmercaptursäure, $CH_3CONH.C(SC_6H_5)(CH_3)COOH$.

Alkohol $p = 20$, $[\alpha]_D = -9{,}3^0$.

Na-Salz, $CH_3CONH.C(SC_6H_5)(CH_3)COONa$.

Alkalische Lösung . $p = 8$, $[\alpha]_D = +4{,}2^0$.

Bromphenylcysteïn, $(NH_2)(CH_3)C(SC_6H_4Br)COOH$.

Verd. NaOH . . . $p = 9$, $[\alpha]_D = -3{,}7^0$. (*Baumann*, B. **15**, 1731.)

10. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Aepfelsäuren, $CO_2H.CH.OH.CH_2.CO_2H$.

1. **Natürliche Aepfelsäure,** gewöhnlich als *l*-**Aepfelsäure** bezeichnet. Zuerst von *Pasteur* (Ann. chim phys. [3] **31**, 81) in wässeriger Lösung untersucht und linksdrehend befunden. Spätere ausführliche Versuche von *Schneider* (L. A. **207**, 261) ergaben, dass mit wachsender Concentration die Linksdrehung abnimmt, bei dem Gehalte $p = 34{,}24$ Inactivität eintritt und sodann steigende Rechtsdrehung erfolgt. Die Abhängigkeit der specifischen Rotation von dem Procentgehalte der Lösungen an Wasser q lässt sich durch die Formel

$$[\alpha]_D^{20} = 5{,}891 - 0{,}08959\,q \quad (q = 30 \text{ bis } 92)$$

ausdrücken, welche beispielsweise folgende Werthe liefert:

q	p	$[\alpha]_D^{20}$	q	p	$[\alpha]_D^{20}$
30	70	$+3{,}203^0$	70	30	$-0{,}380^0$
40	60	$+2{,}307$	80	20	$-1{,}276$
50	50	$+1{,}412$	90	10	$-2{,}172$
60	40	$+0{,}516$	95	5	$-2{,}620$

Nach der obigen Formel kommt der wasserfreien Aepfelsäure die Drehung $[\alpha]_D = +5{,}89$ zu, und hiernach müsste die Substanz als rechtsdrehend bezeichnet werden. Da aber, wie §. 63, S. 205

erörtert, die Rechtsdrehung möglicherweise durch die Bildung von Krystallmolecülen verursacht wird, und die gewöhnliche Aepfelsäure auch in anderen Flüssigkeiten als Wasser, wie Aceton und Holzgeist, linksdrehend ist, so erscheint es zur Vermeidung von Missverständnissen zweckmässig, die alte Bezeichnungsweise als *l*-Aepfelsäure beizubehalten.

Durch Temperatursteigerung wird die Rechtsdrehung concentrirter Lösungen vermindert, die Linksdrehung verdünnter Lösungen dagegen gesteigert. Eine Lösung vom Procentgehalte $p = 28{,}67$ ist unterhalb 15° rechtsdrehend, oberhalb linksdrehend. Das Nähere siehe §. 60, S. 187.

Ueber die Rotationsdispersion der Aepfelsäure siehe §. 46, S. 137.

Für die Drehung von Lösungen in Aceton und Methylalkohol fand *Walden* (B. 29, 137):

Aceton	$c = 13{,}3$,	$[\alpha]_D = -5{,}0$ bis $-5{,}34°$
Methylalkohol . . .	30,	$-2{,}78$.

Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäure auf das Drehungsvermögen der *l*-Aepfelsäure. Nach Versuchen von *Schneider* (L. A. 207, 279) wird die Linksdrehung einer verdünnten Aepfelsäurelösung bei Zusatz steigender Mengen der genannten Säure vermindert, und es tritt nach Ueberschreitung eines Inactivitätspunktes sodann zunehmende Rechtsdrehung auf. Es wurden folgende Zahlen erhalten, welche zusammengestellt sind mit den Werthen $[\alpha]$ der reinen wässerigen Lösungen:

I. Schwefelsäure.

Zusammensetzung der Lösung nach Gewichtsprocenten			Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $C_4H_6O_5$	Gefunden $[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D$ ohne
$C_4H_6O_5$	H_2O	H_2SO_4	+ 100 Mol. H_2O		H_2SO_4
6,76	90,77	2,47	½	− 1,33°	− 2,46°
6,59	88,58	4,82	1	− 0,76	− 2,48
6,44	86,50	7,06	1½	− 0,20	− 2,49
6,29	84,51	9,20	2	+ 0,21	− 2,50
6,15	82,61	11,24	2½	+ 0,84	− 2,52

II. Essigsäure.

Zusammensetzung der Lösung nach Gewichtsprocenten			Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. $C_4H_6O_5$	Gefunden $[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D$ ohne
$C_4H_6O_5$	H_2O	$C_2H_4O_2$	+ 50 Mol. H_2O		$C_2H_4O_2$
10,04	67,47	22,49	5	− 1,35°	− 2,17°
8,20	55,08	36,72	10	− 0,57	− 2,33
6,00	40,29	53,71	20	+ 0,13	− 2,53
5,29	35,52	59,19	25	+ 0,14	− 2,59

Salze der *l*-Aepfelsäure.

Die specifische Drehung wässeriger Lösungen derselben ist von *G. Schneider* (L. A. 207, 266 bis 277) untersucht worden. Derselbe giebt für die Abhängigkeit der specifischen Rotation von dem Procentgehalt an Wasser q, folgende Formeln, welche für die Temperatur 20⁰ gelten:

$KH.C_4H_4O_5$	$q = 73 - 90$,	$[\alpha]_D =$	$-0{,}6325 - 0{,}05562\,q$
K_2. „	$38 - 90$,	$=$	$3{,}016 - 0{,}1588\,q + 0{,}0005555\,q^2$
NaH. „	$39 - 80$,	$=$	$9{,}367 - 0{,}2791\,q + 0{,}001152\,q^2$
Na_2. „	$34 - 94$,	$=$	$15{,}202 - 0{,}3322\,q + 0{,}0008184\,q^2$
LiH. „	$50 - 90$,	$=$	$8{,}572 - 0{,}3573\,q + 0{,}001868\,q^2$
Li_2. „	$60 - 94$,	$=$	$26{,}717 - 0{,}6821\,q + 0{,}002878\,q^2$
NH_4H. „	$72 - 94$,	$=$	$-3{,}955 - 0{,}02879\,q$
$(NH_4)_2$. „	$37 - 83$,	$=$	$-3{,}315 - 0{,}005042\,q - 0{,}0005115\,q^2$

Die für eine Anzahl von Lösungen sich ergebenden specifischen Drehungen sind hiernach:

p	q	KH	K_2	NaH	Na_2	LiH	Li_2	$NH_4.H$	$(NH_4)_2$
60	40	—	— 2,45⁰	+ 0,05⁰	+ 3,22⁰	—	—	—	— 4,34⁰
50	50	—	— 3,59	— 1,71	+ 0,64	— 4,62⁰	—	—	— 4,85
40	60	—	— 4,51	— 3,23	— 1,78	— 6,14	— 3,85⁰	—	— 5,46
30	70	— 4,53⁰	— 5,38	— 4,53	— 4,04	— 7,29	— 6,93	— 5,97⁰	— 6,17
20	80	— 5,08	— 6,13	— 5,59	— 6,14	— 8,06	— 9,43	— 6,26	— 6,99
10	90	— 5,64	— 6,78	—	— 8,07	— 8,45	— 11,36	— 6,55	—

Ueber den Concentrationspunkt der Inactivität siehe §. 57, S. 177[1]). Aepfelsaure Salze in verdünnten Lösungen S. 192.

Eine Beobachtungsreihe über die specifische Drehung, $[\alpha]_D^{20}$, des neutralen äpfelsauren Natrons ist ferner von *Th. Thomsen* (J. pr. Ch. [2] 35, 153) ausgeführt worden. Nach derselben findet die Inactivität bei einem Salzgehalt von 45,63 Proc. statt.

Durch die Gegenwart freier Alkalien wird die Drehung der äpfelsauren Salze in der Richtung von links nach rechts verschoben, die Wirkung geht also in dem gleichen Sinne vor sich, wie diejenige von Säuren auf Aepfelsäure. Folgende Versuche von *Th. Thomsen* (J. pr. Ch. [2] 35, 155) zeigen die Grösse der Aenderung:

1) Bei den Interpolationsformeln mit drei Constanten findet man die Zusammensetzung der Lösung, bei welcher Inactivität eintreten muss, am bequemsten, indem man die Gleichung $A + Bq + Cq^2$ zuerst in die Form $q^2 + \frac{Bq}{C} = -\frac{A}{C}$ bringt und dann die beiden trigonometrischen Formeln

1) $$2\,\frac{C}{B}\sqrt{\frac{A}{C}} = \sin\alpha,$$

2) $$q = \operatorname{tang}\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{A}{C}}$$

anwendet.

p	$[\alpha]_D^{20}$ des reinen $Na_2 . C_4H_4O_5$	$[\alpha]_D^{20}$ nach Zusatz von 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Salz	Betrag der Aenderung
28,93	— 4,02°	+ 0,37°	4,39°
19,23	— 6,31	— 4,05	2,26
10,94	— 7,90 *)	— 6,56	1,34

p	$[\alpha]_D^{20}$ des reinen $Na_2 . C_4H_4O_5$	$[\alpha]_D^{20}$ nach Zusatz von 3 Mol. NaOH auf 1 Mol. Salz	Betrag der Aenderung
27,23	— 4,84°	+ 10,74°	15,58°
18,71	— 6,39	+ 1,99	8,38
9,38	— 8,19 *)	— 5,09	3,10

*) Berechnet aus der Formel von *Schneider*.

Die Aenderung nimmt also mit der Vermehrung des freien Alkalis zu, und sie ist um so stärker, je concentrirter die Lösungen sind. Ursprünglich linksdrehende Flüssigkeiten gehen hierbei leicht in rechtsdrehende über.

Der Einfluss der Temperatur auf die specifische Rotation der äpfelsauren Salze äussert sich wie bei der freien Aepfelsäure in der Weise, dass steigende Temperatur die Drehung in der Richtung von rechts nach links verschiebt.

Th. Thomsen (B. **15**, 443) hat die Aenderung der folgenden Salze bestimmt:

$K_2 . C_4H_4O_5$ p	$[\alpha]_D$ bei 10°	20°	30°	$Na_2 . C_4H_4O_5$ p	$[\alpha]_D$ bei 10°	20°	30°
33,86	— 4,48°	— 5,22°	— 5,85°	42,75	+ 0,38°	— 0,89°	— 2,04°
23,25	— 5,18	— 5,90	— 6,57	28,60	— 3,41	— 4,52	— 5,58
16,29	— 5,62	— 6,35	— 7,09	19,51	— 5,30	— 6,36	— 7,41
				14,46	— 5,98	— 7,07	— 7,96

Baryummalat, $Ba . C_4H_4O_5$.

p =	9,383	8,505	4,994	1,965
$[\alpha]_D^{20}$ =	+ 8,18°	+ 8,05°	+ 4,69°	— 2,58°

Bis zum Gehalte von etwa 3 Proc. herunter dreht dies Salz mithin nach rechts. (*Schneider*, L. A. **207**, 277.)

Ammoniumantimonylmalat, $NH_4 . SbO . C_4H_4O_5$, zeigt eine sehr hohe specifische Drehung nach rechts.

Wasser . . . $p = 6{,}845$, $t = 17^0$, $[\alpha]_j = + 115{,}47$, $[\alpha]_D = + 102{,}64^0$.
(*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] **31**, 85.)

Ueber die Einwirkung von molybdänsauren und wolframsauren Alkalien auf Aepfelsäure siehe §. 70, S. 222.

Ester der *l*-Aepfelsäure.

Walden (Z. phys. Ch. 17, 248 ff.) giebt folgende Constanten für Derivate der gewöhnlichen Aepfelsäure an:

	Siedepunkt	mm	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Aepfelsaures *di*-Methyl	125°	10	1,2337	— 6,85°
„ *di*-Aethyl	149	25	1,1294	— 10,18
„ *di*-Propyl	152	10	1,4380	— 11,62
„ *di*-Isopropyl	147	14	1,0760	— 10,41
„ *di*-Isobutyl	175	15	1,0418	— 11,14
„ *di*-*l*-Amyl	191—192	20	1,0176	— 6,88
„ *di*-*i*-Amyl	191—192	20	1,0179	— 9,92
„ *di*-Capryl	230	20	0,9761	— 6,92
Acetyläpfelsaures *di*-Methyl	157	35	1,1975	— 22,92
„ *di*-Aethyl	145	10	1,1168	— 22,52
„ *di*-Propyl	162—163	16	1,0724	— 22,85
„ *di*-Isobutyl	179	20	1,0362	— 21,88
Propionyläpfelsaures *di*-Methyl	145—147	8	1,1609	— 22,94
„ *di*-Aethyl	150	9	1,0958	— 22,20
n-Butyryläpfelsaures *di*-Methyl	150	10	1,1317	— 22,44
„ *di*-Aethyl	162—163	12	1,0736	— 22,22
„ *di*-Propyl	174—175	16	1,0417	— 22,40
„ *di*-Isobutyl	190—192	14	1,0146	— 21,68
Isobutyryläpfelsaures *di*-Methyl	140	8	1,1255	— 22,36
„ *di*-Aethyl	160	15	1,0688	— 21,99
Isovaleryläpfelsaures *di*-Methyl	158—160	10	1,1034	— 22,39
„ *di*-Aethyl	168	10	1,0605	— 22,07
„ *di*-Propyl	182—183	17	1,0263	— 21,68
„ *di*-Isobutyl	195	16	1,0045	— 19,91
Chloracetyläpfelsaures *di*-Methyl	187—188	37	1,3062	— 23,30
„ *di*-Propyl	182—184	15	1,1566	— 23,52
Bromacetyläpfelsaures *di*-Methyl	194—195	22	1,5072	— 22,40
„ *di*-Aethyl	178—182	10	1,3936	— 22,48
„ *di*-Propyl	192—193	17	1,3150	— 22,24
„ *di*-Isobutyl	195—197	15	1,2022	— 20,38
α-Brompropionyläpfels. *di*-Aethyl	187—188	12	1,3325	— 22,48
α-Brombutyryläpfels. *di*-Aethyl	188—190	10	1,3059	— 24,76
α-Bromisobutyryläpfels. *di*-Aethyl	177—180	12	1,2850	— 22,57
Nitroäpfelsaures *di*-Methyl	(Chloroform, $c = 4,0$)			— 18,80
Aepfelsäure*di*amid	(Smp. 156—158, Wasser, $c = 4,32$)			— 37,6
„ „	(„ „ „ $c = 8,65$)			— 38,0
„ *di*anilid	(„ 196 Eisessig, $c = 1,50$)			— 60,66
„ „	(„ „ „ $c = 0,750$)			— 58,66
„ *di*-*o*-toluid	(„ 181 „ $c = 2,00$)			— 65,0
„ „	(„ „ „ $c = 1,00$)			— 66,5
„ *di*-*p*-toluid ($t = 30°$)	(„ 207 „ $c = 1,00$)			— 70,0
„ *β*-naphtimid	(„ 193—195, „ $c = 1,00$)			— 51,5

Anschütz und *Reitter* (Z. phys. Ch. **16**, 493) finden:

	Siedepunkt bei 12 mm	d_4^{20}	$[\alpha]_D$
Aepfelsaures Methyl	122	1,2334	— 6,88°
„ Aethyl	129,2—129,6	1,1280	— 10,65
„ *n*-Propyl	150	1,0736	— 11,60
„ *n*-Butyl	169,4—170,4	1,0382	— 10,72
Acetyläpfelsaures Methyl	131,8—132	1,1983	— 22,86
„ Aethyl	141,2—141,4	1,1169	— 22,60
„ *n*-Propyl	158,6—159,2	1,0729	— 22,68
„ *n*-Butyl	177,4—178,2	1,0430	— 19,93

d-**Aepfelsäure.** Anti-Aepfelsäure.

Durch Reduction von *d*-Weinsäure oder Spaltung der aus Traubensäure erhaltenen *r*-Aepfelsäure mittelst Cinchonin. (*Bremer*, B. **8**, 1594; **13**, 351.) — Aus *d*-Asparagin mittelst salpetriger Säure. (*Piutti*, B. **19**, 1693.)

d-Ammoniumhydromalat.

Wasser . . . $p = 8$, $[\alpha]_D = +6,3$ (*l*-Salz $[\alpha]_D = -6,2$). (*Bremer*, l. c.)

Aus *d*-Chlorbernsteinsäure erhaltene *d*-Aepfelsäure zeigte nach *Walden* (B. **29**, 137) gelöst in:

Aceton	$c = 16$,	$[\alpha]_D = +5,2°$
Methylalkohol	„ $= 30$,	„ $= +2,92$.

d-**Methoxylbernsteinsäure**, $CO_2H \,.\, CH(O \,.\, CH_3) \,.\, CH_2 \,.\, CO_2H$.

Krystalle, Schmelzpunkt 88 bis 90°. Durch Spaltung der durch Addition von Methylalkohol zu Fumarsäure erhaltenen *r*-Säure mittelst Cinchonin (*Purdie* u. *Marshall*, J. chem. Soc. **63**, 217) oder Strychnin (*Purdie* u. *Bolam*, J. chem. Soc. **67**, 946).

Wasser	$c = 11,208$,	$t = 18°$,	$[\alpha]_D = +33,30°$.	(*P.* u. *M.*)
„	„ $= 5,586$,	„ $= 18°$,	„ $= +33,04$.	„
„	„ $= 24,65$,	„ $= 15°$,	„ $= +32,59$.	(*P.* u. *B.*)
„	„ $= 16,08$,	„ $= 14°$,	„ $= +32,79$.	„
„	„ $= 8,76$,	„ $= 15°$,	„ $= +32,70$.	„
Aceton	„ $= 24,96$,	„ $= 11°$,	„ $= +57,10$.	„
„	„ $= 18,77$,	„ $= 11°$,	„ $= +58,29$.	„
„	„ $= 10,30$,	„ $= 14°$,	„ $= +58,03$.	„
„	„ $= 4,12$,	„ $= 14°$,	„ $= +59,49$.	„
„	„ $= 1,65$,	„ $= 14°$,	„ $= +60,09$.	„
Aethylacetat .	„ $= 20,54$,	„ $= 11°$,	„ $= +63,48$.	„
„ .	„ $= 15,87$,	„ $= 12°$,	„ $= +64,45$.	„
„ .	„ $= 8,92$,	„ $= 12°$,	„ $= +64,64$.	„

Salze. Bei den nachfolgenden Angaben von *Purdie* und *Marshall* (l. c.) beziehen sich die Concentrationen auf die wasserfreien Salze.

Saures Kaliumsalz, krystallinisch. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 4,010, t = 18,5°, $[\alpha]_D$ = + 23,46°
„ „ = 8,150, „ = 18°, „ = + 23,26.

Normales Kaliumsalz, krystallinisch. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 5,019, t = 14,5°, $[\alpha]_D$ = + 9,36°
„ „ = 12,162, „ = 15,5°, „ = + 9,54.

Saures Ammoniumsalz, krystallinisch. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 6,064, t = 14°, $[\alpha]_D$ = + 25,86°.

Normales Ammoniumsalz, krystallinisch. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 2,823, t = 14°, $[\alpha]_D$ = + 12,22°
„ „ = 5,762, „ = 14°, „ = + 12,32.

Calciumsalz, krystallinisch. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 5,308, t = 18°, $[\alpha]_D$ = — 10,10°.

Baryumsalz, $C_5H_6O_5 . Ba + {}^1/_2 H_2O$, krystallinisch. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 26,125 (wasserfrei), t = 18°, $[\alpha]_D$ = — 14,27°
„ „ = 12,416 „ „ „ = — 7,36
„ „ = 5,746 „ „ „ = — 2,21
„ „ = 1,149 „ „ „ = + 3,16.

Cinchoninsalz, $C_5H_8O_5 . C_{19}H_{22}N_2O$. Krystalle, Schmelzpunkt 171 bis 173°. (*P.* u. *M.*)

Wasser c = 4, t = 17°, $[\alpha]_D$ = + 154,89°.

Methylester, d_4^{12} = 1,1498, $[\alpha]_D$ = + 52,51. (*Purdie* und *Williamson*, J. chem. Soc. **67**, 971.)

l-**Methoxylbernsteinsäure.** Krystalle, Schmelzpunkt 89°.

Wasser	c = 10,806,	t = 18°,	$[\alpha]_D$ = — 32,94°.	(*P.* u. *M.*)	
„	„ = 22,035,	„ = 15°,	„ = — 32,70.	(*P.* u. *B.*)	
„	„ = 7,927,	„ = 15°,	„ = — 32,42.	„	
Aceton	„ = 25,588,	„ = 11°,	„ = — 56,25.	„	
„	„ = 15,614,	„ = 13°,	„ = — 58,18.	„	
Aethylacetat .	„ = 25,511,	„ = 11°,	„ = — 61,90.	„	
„ .	„ = 19,077,	„ = 13°,	„ = — 62,93.	„	

Salze. (*P.* u. *M.*)

Saures Kaliumsalz, krystallinisch.

Wasser c = 4,046, t = 18°, $[\alpha]_D$ = — 23,59°
„ „ = 4,083, „ = 17,5°, „ = — 23,49.

Saures Ammoniumsalz, krystallinisch.

Wasser c = 8,774, t = 18°, „ = — 25,85°.

Calciumsalz, krystallinisch.

Wasser c = 5,482, t = 13°, „ = + 10,03°
„ „ = 2,210, „ = 14,5°, „ = + 4,30.

Einige Ester untersuchten *Purdie* und *Williamson* (J. chem. Soc. 67, 971).

Aethylester	$d_4^{18} = 1{,}0705$,	$[\alpha]_D = -50{,}11^0$
Propylester	$d_4^{15} = 1{,}0419$,	„ $= -45{,}21$
N-Butylester	$d_4^{15} = 1{,}0419$,	„ $= -41{,}63$.

***d*-Aethoxylbernsteinsäure**, $CO_2H . CH(O . C_2H_5) . CH_2 . CO_2H$.

Durch Spaltung der *r*-Säure mittelst *Penicillium glaucum* (*Purdie* und *Walker*, J. chem. Soc. 63, 229) oder mit Strychnin (*Purdie* und *Williamson*, J. chem. Soc. 67, 963). Krystalle, Schmelzpunkt 76 bis 80°.

Wasser . . .	$c = 11{,}17$,	$t = 17^0$,	$[\alpha]_D = +33{,}02^0$.	(*P.* u. *Walk.*)
„ . . .	„ $= 5{,}56$,	„ $= 19^0$,	„ $= +32{,}54$.	„
„ . . .	„ $= 8—22{,}5$,	„ $= 12—17^0$,	„ $= +34{,}4—34{,}7$.	(*P.* u. *Will.*)
Chloroform .	„ $= 11{,}61$,	„ $= 12^0$,	„ $= +47{,}75$.	„
„ .	„ $= 4{,}80$,	„ $= 12^0$,	„ $= +45{,}55$.	„
„ .	„ $= 4{,}52$,	„ $= 11^0$,	„ $= +44{,}17$.	„
„ .	„ $= 1{,}60$,	„ $= 11^0$,	„ $= +39{,}40$.	„
Aethylalkohol	„ $= 11{,}81$,	„ $= 11^0$,	„ $= +60{,}57$.	„
Aethylacetat	„ $= 5—20$,	„ $= 18^0$,	„ $= +69{,}9—70{,}5$.	„
Aceton . . .	„ $= 9{,}57$,	„ $= 14^0$,	„ $= -63{,}39$.	„
„ . . .	„ $= 3{,}83$,	„ $= 14^0$,	„ $= -64{,}87$.	„
„ . . .	„ $= 1{,}53$,	„ $= 14^0$,	„ $= -66{,}48$.	„

Salze. (*Purdie* und *Walker*, l. c.)

Saures Kaliumsalz, $K . C_6H_9O_5 + H_2O$, krystallinisch. Schmelzpunkt 160°.

Wasser $c = 3{,}93$ (wasserhaltig), $t = 19^0$, $[\alpha]_D = +26{,}49^0$.

Saures Ammoniumsalz, $NH_4 . C_6H_9O_5 + H_2O$, krystallinisch. (*P.* u. *W.*)

Wasser	$c = 8{,}13$ (wasserhaltig),	$t = 15^0$,	$[\alpha]_D = +28{,}65^0$	
„	„ $= 4{,}59$ „	„ $= 16^0$,	„ $= +29{,}08$	
„	„ $= 2{,}58$ „	„ $= 17^0$,	„ $= +29{,}48$.	

Normales Ammoniumsalz, $(NH_4)_2 . C_6H_8O_5$, krystallinisch.

Wasser	$c = 5{,}22$ (wasserfrei),	$t = 14{,}5^0$,	„ $= +18{,}29^0$
„	„ $= 1{,}48$ „	„ $= 12^0$,	„ $= +18{,}93$.

Calciumsalz, $Ca . C_6H_8O_5$, krystallinisch.

Wasser	$c = 3{,}04$,	$t = 15^0$,	$[\alpha]_D = +8{,}39^0$
„	„ $= 1{,}79$,	„ $= 15^0$,	„ $= +11{,}44$.

Bariumsalz, $Ba . C_6H_8O_5$ (bei 160°), krystallinisch.

Wasser	$c = 4{,}56$,	$t = 18^0$,	$[\alpha]_D = +6{,}37^0$
„	„ $= 10{,}77$,	„ $= 18^0$,	„ $= +2{,}46$
„	„ $= 25{,}08$,	„ $= 19^0$,	„ $= -4{,}37$.

Ester. (*Purdie* und *Williamson*, J. chem. Soc. 67, 971.)

Methylester	$d_4^{13} = 1{,}1055$,	$[\alpha]_D = +59{,}86^0$
Aethylester	$d_4^{17} = 1{,}0418$,	„ $= +55{,}29$.

l-Aethoxylbernsteinsäure. (*Purdie* u. *Walker*, J. chem. Soc. 63, 238.) Lösungen in Wasser:

Saures Ammoniumsalz	$p = 2{,}5$,	$[\alpha]_D = -26{,}05^0$.	(*Purdie* u. *Walker*.)
Methylester	$d_4^{20} = 1{,}0996$,	„ $= -60{,}92$	(*Purdie* u. *Williamson*, J. chem. Soc. 67, 972.)
Propylester	$d_4^7 = 1{,}0226$,	„ $= -51{,}20$	
N-Butylester	$d_4^6 = 1{,}0045$,	„ $= -46{,}43$	
Aethylester	$d_4^{20} = 1{,}1045$,	„ $= -\ 1{,}44$?	(*Walden*, Z. phys. Ch. 17, 252.)

Propoxylbernsteinsäuren, $CO_2H.CH(O.C_3H_7).CH_2.CO_2H$. (*Purdie* u. *Bolam*, J. chem Soc. 67, 949.)

d-Säure. Wasser . . .	$c = 7{,}56$,	$t = 12^0$,	$[\alpha]_D = +36{,}04^0$
d-Saures Kaliumsalz . .	„ $= 3{,}815$,	„ $= 18$,	„ $= +32{,}30$
d-Normales Salz	„ $= 3{,}665$,	„ $= 18$,	„ $= +17{,}26$
„ „	„ $= 1{,}833$,	„ $= 18$,	„ $= +18{,}69$
l-Säure. Wasser	„ $= 7{,}760$,	„ $= 12$,	„ $= -36{,}40$
„ „	„ $= 3{,}104$,	„ $= 12$,	„ $= -36{,}24$
„ Aceton	„ $= 5{,}688$,	„ $= 12$,	„ $= -63{,}29$
„ „	„ $= 2{,}275$,	„ $= 12$,	„ $= -64{,}39$
l-Baryumsalz. Wasser .	„ $= 3{,}649$,	„ $= 18$,	„ $= -10{,}00$
„ „ .	„ $= 1{,}460$,	„ $= 18$,	„ $= -10{,}45$.

d-Chlorbernsteinsäure, $CO_2H.CHCl.CH_2.CO_2H$.

Aus gewöhnlicher Aepfelsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Schmelzp. 174⁰.

1. Wasser . . . $t = 21^0$	$c =$	16	6,4	3,2
	$[\alpha]_D =$	$+20{,}6$	$+20{,}8$	$+21{,}3^0$

(*Walden*, B. 26, 215.)

2. Wasser . . . $c = 6{,}66$	„ $= +20{,}27$	(*Walden*, Z. phys. Ch. 17, 253.)
Aethylacetat . „ $= 10$	„ $= +52{,}70$	
„ . „ $= 6{,}66$	„ $= +52{,}85$	

Derivate:

Anhydrid, $CO.CHCl.CH_2.CO$ (beide CO durch O verbunden). Schmelzpunkt 80⁰.

Aethylacetat . . $c = 10$,	$[\alpha]_D = +30{,}85$	(*Walden*, Z. phys. Ch. 17, 253.)
„ . . „ $= 5$,	„ $= +33{,}60$	

Chlorid, $COCl.CHCl.CH_2.COCl$. Siedep. 91 bis 93⁰ (11 mm), $d_4^{20} = 1{,}5002$, $[\alpha]_D = +29{,}53$. (*Walden*, l. c.)

Dimethylester .	Sdp. 114—115 (17 mm),	$d_4^{20} = 1{,}2555$,	$[\alpha]_D = +41{,}42^0$
Diäthylester . .	„ 130—131 (20 „),	„ $= 1{,}1493$,	„ $= +27{,}50$
Dipropylester .	„ 148 (20 „),	„ $= 1{,}0925$,	„ $= +25{,}63$
Diisobutylester .	„ 162—164 (17 „),	„ $= 1{,}0524$,	„ $= +21{,}57$
Diamylester . .	„ 190 (25 „),	„ $= 1{,}0319$,	„ $= +21{,}56$.

(*Walden*, l. c. und B. 28, 1289.)

l-Chlorbernsteinsäure. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf l-Asparagin. Schmelzp. 174⁰. (*Tilden* u. *Marshall*, J. chem. Soc. 67, 494.)

Wasser . . . $c = 9{,}3$, $t = 19^0$, $[\alpha]_D = -19{,}67^0$.

d-Brombernsteinsäure, $CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H$.

Aus gewöhnlicher Aepfelsäure und Phosphorpentabromid. (*Walden*, B. 28, 1290.)

Dimethylester . . .	Sdp. 129 (23 mm),	d = ?,	$[\alpha]_D = + 50,83^0$	
Diäthylester	„ 143 (29 „),	„ = ?,	„ = + 40,96.	(*Walden*, l. c.)
Dipropylester . . .	„ 153—154 (18 „),	„ = 1,3010,	$[\alpha]_D = + 38,05$.	(*Walden*, Z. phys. Ch. 17, 254.)

l-Brombernsteinsäure. Durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf l-Asparagin. Schmelzp. 173°. (*Walden*, B. 28, 2769.)

Aether	$c = 5,33$,	$[\alpha]_D = - 67,92^0$
Aethylacetat . .	„ = 6,66 bis 5,33,	„ = — 72,7 bis 72,6.

Monamid, $CO_2H.CHBr.CH_2.CONH_2$.

Alkohol	$c = 6,66$,	$[\alpha]_D = - 67,12^0$
Aethylacetat	„ = 6,66,	„ = — 67,57
20 proc. wässerige Schwefelsäure .	„ = 3,00,	„ = — 44,3.

d-Asparaginsäure, $CO_2H.CH_2.CHNH_2.CO_2H$. Aus d-Asparagin. In salzsaurer Lösung linksdrehend.

l-Asparaginsäure. Gewöhnliche Säure. Aus l-Asparagin.

1. Lösungen in Wasser sind bei gewöhnlicher Temperatur rechtsdrehend, bei 75° inactiv, und darüber zunehmend linksdrehend. (*Cook*, B. 30, 204.) Siehe §. 60, S. 187. Für $t = 20$ und $c = 0,5$ ist $[\alpha]_D = + 4,36^0$. — Früher von *Becker* (B. 14, 1035) als linksdrehend angegeben.

2. Lösungen in wässerigen Säuren zeigen Rechtsdrehung. (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] 31, 81; 34, 30). — *Becker* (B. 14, 1038) untersuchte folgende Lösungen, welche enthielten:

Auf 1 Mol. Asparaginsäure:

1) 54 bis 64 Mol. Wasser + n Mol. HCl	$[\alpha]_D$	2) 302 Mol. Wasser + n Mol. H_2SO_4	$[\alpha]_D^{20}$
$n = 1$	+ 30,0°	$n = 0,5$	+ 21,8°
1,5	+ 32,6	0,6	+ 24,2
2	+ 33,4	0,75	+ 28,6
3	+ 34,0	1	+ 28,8
5	+ 33,9	3	+ 31,5
6	+ 34,0	5	+ 32,0
		10	+ 33,5

3. Lösungen in wässerigen Alkalien sind linksdrehend. (*Pasteur*, l. c.) *Becker* (B. 14, 1037) fand für Lösungen, welche auf 1 Mol. Asparaginsäure enthielten:

a) 277 bis 285 Mol. Wasser, 1 „ 3 „ NaOH } $[\alpha]_D^{20} = - 9,07$ bis $9,04^0$.

b) 302 Mol. Wasser	$+1$	Mol.	NH_3	:	$[\alpha]_D^{20}$	$=$	$-9,2^0$
„ „ „	$+3$	„	„		„	$=$	$-9,4$
„ „ „	$+5$	„	„		„	$=$	$-9,6$
„ „ „	$+15,1$	„	„		„	$=$	$-11,1$
„ „ „	$+20,2$	„	„		„	$=$	$-12,1.$

d-β-**Asparagin**, $CONH_2 . CH_2 . CHNH_2 . CO_2H$.

Bildungsweisen siehe *Bischoff* u. *Walden*, Handb. d. Stereochemie 1894, S. 220.

Wasser . . . $[\alpha]_D = +5,41$ (*l*-Asparagin $= -5,43$). (*Piutti*, B. **19**, 1693.)

l-β-**Asparagin.** Gewöhnliches Asparagin.

In wässerigen und alkalischen Lösungen linksdrehend, in sauren Lösungen rechtsdrehend. (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] **31**, 75.)

Die folgenden Bestimmungen wurden sämmtlich von *Becker* (B. **14**, 1030) ausgeführt:

a) Lösungen in Wasser:

p	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
$= 0,705$	$= 1,0010$	$= -5,95$
1,049	1,0025	$-5,42$
1,409	1,0043	$-5,30$

b) Lösungen in verdünnten Säuren:

Auf 1 Mol. Asparagin + 300 Mol. Wasser:

Mol. HCl	$[\alpha]_D^{20}$	Mol. H_2SO_4	$[\alpha]_D^{20}$	Mol. $C_2H_4O_2$	$[\alpha]_D^{20}$
1	$+26,4$	0,5	$+23,1$	1	$-3,49$
1,5	$+30,4$	0,75	$+27,3$	2	$-3,10$
2	$+31,5$	1	$+29,5$	5	$-1,45$
3	$+31,9$	3	$+32,0$	7	$-0,59$
5	$+32,3$	5	$+34,3$	10	0
10	$+33,3$	10	$+35,5$	15	$+1,11$
15	$+33,7$			20	$+2,63$
20	$+34,3$				

Während Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure starke Rechtsdrehung erzeugen, bringen kleine Mengen Essigsäure Linksdrehung hervor. Die letztere vermindert sich bei wachsendem Säurezusatz und geht sodann in steigende Drehung nach rechts über. Dass die Essigsäure unter gewissen Concentrationsverhältnissen das Drehungsvermögen des Asparagins ganz aufheben kann, ist auch von *Champion* u. *Pellet* (C. r. **82**, 819) beobachtet worden.

c) Lösungen in verdünnter Natronlauge:

In 100 Thln. Lösung			Mol.-Verhältniss				
Asparagin	NaOH	Wasser	Asparagin	NaOH	H_2O	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
10	3	87,0	1	1	63,8	1,0584	$-8,64$
10	6,1	83,9	1	2	61,5	1,0915	$-6,69$
10	9,1	80,9	1	3	59,3	1,1232	$-6,35$

d-**Glutaminsäure**, $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CO_2H}>CH.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Wasser	$c = 2$,	$t = 21^0$,	$[\alpha]_D = +10{,}2^0$
„	„ $= 4$ (übersättigt),	„ $= 23$,	„ $= +10{,}6$
Verd. Salpetersäure .	„ $= 4$,	„ $= 22$,	„ $= +29{,}9$.

Calciumsalz, $Ca.C_5H_7NO_4$. Linksdrehend.

Wasser . . . $c = 5{,}03$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -3{,}7^0$.

Salzsaure Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4.HCl$.

Wasser . . . $c = 4$, $t = 21^0$, $[\alpha]_D = +20{,}4^0$.

(*Scheibler*, B. **17**, 1728.)

l-**Glutaminsäure.** Aus der racemischen Säure mittelst *Penicillium glaucum*. In 100 ccm 9 g HCl + 5 g Glutamins., $[\alpha]_D = -31{,}1$. (*Schulze* u. *Bosshard*, Z. physiolog. Ch. **10**, 143.)

d-**Glutamin**, $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CO_2H}>CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

In 100 ccm 0,45 g H_2SO_4 + 5 g Glutamin, $[\alpha]_j = +30{,}0$

„ 100 „ 0,3 „ Oxals. + 2,7 „ „ „ $= +18{,}5$.

(*Schulze* u. *Bosshard*, B. **18**, 390.)

d-**Pyroglutaminsäure**, $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO_2H}>CH.CH_2.CH_2.CO$ (NH und CO durch O verbunden).

Wasser . . . $c = 2{,}665$, $t = 25^0$, $[\alpha]_D = +7^0$. (*Menozzi*, *Appiani*, Rd. Acc. Linc. 1893, II, 421.)

l-Säure . . $[\alpha]_D = -6{,}1$. (*Menozzi*, *Appiani*, Gazz. chim. **22**, II, 105.)

Shikimisäure, $C_7H_{10}O_5$. Cyklisch. Nadeln. Schmelzpunkt 184°. Alle folgenden Beobachtungen von *Eykman* (B. **24**, 1278).

Wasser. . .	$c = 36{,}26$,	$[\alpha]_D^{19} = -204{,}4^0$,	$c = 11{,}19$,	$[\alpha]_D^{19} = -187{,}9^0$
	30,73,	$-201{,}5$,	7,53,	$-186{,}7$
	21,71,	$-195{,}5$,	5,93,	$-184{,}7$
	13,12,	$-190{,}0$,	4,03,	$-183{,}8$.

Daraus berechnet sich: $[\alpha]_D = -183{,}3 - 0{,}65\,c$.

Lösungen in Essigsäure und namentlich 50proc. Schwefelsäure zeigen eine gesteigerte Rotation, dagegen scheint tellurige Säure stark herabzudrücken, während selenige Säure sie unverändert lässt.

Ammoniumsalz, $(NH_4)C_7H_9O_5$. Rhombische Prismen.

Wasser	$c = 32{,}00$,	$[\alpha]_D = -189{,}7^0$
„	5,23,	$-172{,}1$.

Triacetylshikimisäure, $C_7H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Amorph.

Absoluter Alkohol .	$c = 5{,}496$,	$[\alpha]_D = -170{,}0^0$
„ „	3,482,	$-169{,}6$
„ „	1,451,	$-170{,}2$
Benzol	7,255,	$-191{,}1$
„	4,230,	$-191{,}7$
„	2,392,	$-192{,}1$
Chloroform	3,482,	$-189{,}7$
„	4,222,	$-189{,}2$.

Tripropionylshikimisäure, $C_7H_7O_5(C_3H_5O)_3$. Amorph.

Absoluter Alkohol .	$c = 7{,}361$,	$[\alpha]_D = -159{,}1^0$
„ „	3,680,	— 159.0
Benzol	7,125,	— 172,8
„	5,360,	— 173,3.

Triisobutyrylshikimisäure, $C_7H_7O_5(C_4H_7O)_3$. Amorph.

Absoluter Alkohol .	$c = 9{,}314$,	$[\alpha]_D = -146{,}1^0$
Benzol	7,247,	— 157,9.

Shikimisäurebromid, $C_7H_9BrO_5$. Hemimorphe, hexagonale Nadeln. Schmelzpunkt 235° (uncorr.).

Wasser $c = 8$, $[\alpha]_D = +22^0$.

Hydroshikimisäure, $C_7H_{12}O_5$. Monosymmetrische Prismen. Schmelzpunkt 175° (uncorr.).

Wasser . . $p = 16{,}515$, $d^{23} = 1{,}054$, $t = 23^0$, $[\alpha]_D = -35{,}8^0$.

Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser wird $[\alpha]_D = -18{,}2^0$.

Hydroshikimisäuredibromid, $C_7H_{10}Br_2O_5$. Rhombische Sphenoide.

Wasser $c = 14{,}263$, $t = 16^0$, $[\alpha]_D = -58^0$. (*Eykman*.)

α-Isotrioxystearinsäure, $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$.

Eisessig $c = 10$ bis 15, $[\alpha]_D = -6{,}25$ bis 6,0.
(*Walden*, B. 27, 3471.)

11. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

Die Aldehyde siehe unter Gruppe 16 (Oxyaldehyde, Zucker).

Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$. Linksdrehend.

In der Lösung allmälig in das Lacton übergehend. Ueber die hierbei stattfindende Drehungsänderung siehe §. 75, S. 249.

Strontiumsalz, $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 5\,H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 4{,}353$ (bei 100°), $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +1{,}96^0$.
(*Allen* u. *Tollens*, L. A. 260, 313.)

Anhydrid, $C_5H_8O_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 89°.

Wasser . . . $[\alpha]_D = -63{,}37^0$. (*Bauer*, J. pr. Ch. [2] 34, 47.)

Wasser . . . $p = 9{,}45$, $d_4^{20} = 1{,}0316$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -73{,}9^0$.
(*Fischer*, *Piloty*, B. 24, 4215.)

Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Cadmiumsalz, $Cd(C_5H_9O_6)_2$ (bei 100°). Feine Nadeln.

Wasser $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +0{,}6^0$. (*F.* u. *P.*)

Anhydrid, $C_5H_8O_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 72 bis 76°.

Wasser . . . $c = 9{,}340$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -18{,}0°$. (*F.* u. *P.*, l. c.)

Die Drehung blieb 12 Stunden lang unverändert.

Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$. Siehe §. 75, S. 249.

Strontiumsalz, $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 6H_2O$. Krystalle.

Wasser, $c = 4{,}305$ (bei 100°), $t = 20°$, $[\alpha]_D = +12{,}14°$. (*A.* u. *T.*, l. c.)

Die Drehung blieb constant.

Lyxonsäurelacton, $C_5H_8O_5$.

Wasser . . . $p = 9{,}783$, $d = 1{,}035$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +82{,}4°$. (*Fischer*, *Bromberg*, B. **29**, 583.)

Glucosaccharinsäureanhydrid, Saccharin, $C_6H_{10}O_5$. Aus Dextrose mit Kalk nach *Kiliani* (B. **15**, 2954) hergestellt. Rhombische Prismen. Schmelzpunkt 160 bis 161°.

Wasser $[\alpha]_D = +93{,}1°$. (*Peligot*, C. r. **90**, 1141.)

„ $p = 12{,}077$, $d^{17,5} = 1{,}0365$, $t = 17{,}5°$, $[\alpha]_D = 93{,}8°$. (*Scheibler*, B. **13**, 2216.)

„ $c = 4{,}257$ (100°), $t = 20°$, $[\alpha]_D = +93{,}05°$ } (*Herrmann*, *Tollens*,

„ 3,688 „ , „ , $+93{,}12$ } B. **18**, 1333.)

Beim Stehen vermindert sich die Drehung in Folge von Uebergang in die Säure. Siehe §. 75, S. 249. Auch mit steigender Temperatur nimmt die Drehung ab. (*Schnelle*, *Tollens*, A. **271**, 66.)

Die Salze drehen nach links. *Scheibler* giebt für das Natriumsalz $[\alpha]_D = -17{,}2°$ und für das Calciumsalz $[\alpha]_D = -5{,}7°$ an.

Maltosaccharinsäureanhydrid, Isosaccharin, $C_6H_{10}O_5$. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 95°.

Wasser, $p = 9{,}471$ (lufttrocken), $d_4^{20} = 1{,}0302$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +61{,}88°$. (*Wehmer*, *Tollens*, L. A. **243**, 323.)

„ $c = 10$ (lufttrocken), $t = 10°$, $[\alpha]_D = +62{,}97°$. (*Schnelle* u. *Tollens*.)

Zeigt keine Multirotation.

Metasaccharinsäureanhydrid, Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 141 bis 142°.

Wasser, $p = 7{,}846$, $d = 1{,}026$, $t = 14°$, $[\alpha]_D = -48{,}4°$. (*Kiliani*, B. **16**, 2627.)

„ $c = 10$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -46{,}7°$.

„ 7,0, „ , $-46{,}96°$. (*Schnelle* u. *Tollens*.)

Zeigt keine Multirotation.

Die Parasaccharinsäure von *Kiliani* (B. **26**, 1649) ist linksdrehend.

Rhamnonsäure (Isodulcitonsäure), $C_6H_{12}O_6$. Siehe §. 75, S. 248.

Isorhamnonsäurelacton, $C_6H_{10}O_5$. Schmelzp. 150 bis 152°.

Wasser, $p = 8{,}903$, $d = 1{,}032$, $[\alpha]_D^{20} = -62{,}02°$. (*Fischer*, *Herborn*, B. **29**, 1964.)

Nach 24 Stunden, durch Uebergang in die Säure $[\alpha]_D = -5{,}21$.

Digitalonsäure, $C_{17}H_{14}O_6$. Aus dem Zuckergemenge, welches bei der Spaltung des reinen Digitalins entsteht.

Anhydrid. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 138 bis 139°.

Wasser . . . $p = 3{,}3327$, $d = 1{,}0084$, $t = 28°$, $[\alpha]_D = -79{,}4°$.

(*Kiliani*, B. **25**, 2116.)

Weinsäuren, $CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H$.

d-**Weinsäure.** Für die Abhängigkeit der specifischen Drehung in wässerigen Lösungen von der Concentration c oder dem Procentgehalte p an Weinsäure, oder endlich dem Procentgehalte q an Wasser sind folgende Formeln gegeben worden:

1. *Arndtsen* (Ann. chim. phys. [3] **54**, 403; Pogg. Ann. **105**, 312). Nach der *Broch*'schen Methode für verschiedene *Fraunhofer*'sche Linien bestimmt:

$$\left.\begin{aligned}[\alpha]_C &= +2{,}748 + 0{,}09446\,q\\ [\alpha]_D &= +1{,}950 + 0{,}13030\,q\\ [\alpha]_E &= +0{,}153 + 0{,}17514\,q\\ [\alpha]_b &= -0{,}832 + 0{,}19147\,q\\ [\alpha]_F &= -3{,}598 + 0{,}23977\,q\\ [\alpha]_e &= -9{,}657 + 0{,}31437\,q\end{aligned}\right\}\ \text{geltend für } q = 50 \text{ bis } 95 \text{ und } t = 24°.$$

Die Formel für $[\alpha]_D$ hat nach *Sonnenthal* (Wiener Akad. **100**, Abth. IIb, 573) noch Gültigkeit für eine 0,2 proc. Lösung.

2. *Hesse* (L. A. **176**, 120).

$[\alpha]_D = 14{,}90 - 0{,}14\,c$	gültig für c =	5 bis 15,	$t = 15°$
$15{,}11 - 0{,}14\,c$	„ „	5 „ 15,	20
$15{,}22 - 0{,}14\,c$	„ „	5 „ 15,	22,5,

wobei die mittlere Formel aus den beiden anderen berechnet wurde.

3. *Landolt* (B. **6**, 1073).

$[\alpha]_D = 15{,}06 - 0{,}131\,c$, $c = 0{,}5$ bis 15, $t = 20°$.

4. *Přibram* (Math. naturw. Abh. d. Berl. Akad. 1887, S. 248).

$[\alpha]_D = 14{,}770 - 0{,}1321\,p$, $p = 1$ bis 5, $t = 20°$.

5. *Th. Thomson* (J. pr. Ch. [2] **32**, 213).

$[\alpha]_D = +14{,}154 - 0{,}1644\,p$	$p = 20$ bis 50	$t = 10°$
$-2{,}286 + 0{,}1644\,q$	$q = 50$ „ 80	
$+14{,}615 - 0{,}1588\,p$	$p = 20$ „ 50	$t = 15°$
$-1{,}265 + 0{,}1588\,q$	$q = 50$ „ 80	
$+15{,}050 - 0{,}1535\,p$	$p = 20$ „ 50	$t = 20°$
$-0{,}300 + 0{,}1535\,q$	$q = 50$ „ 80	
$+15{,}429 - 0{,}1480\,p$	$p = 20$ „ 50	$t = 25°$
$+0{,}629 + 0{,}1480\,q$	$q = 50$ „ 80	
$+15{,}784 - 0{,}1429\,p$	$p = 20$ „ 50	$t = 30°$
$+1{,}494 + 0{,}1429\,q$	$q = 50$ „ 80	

Aus diesen Constanten ergiebt die allgemeine Formel:

$$[\alpha]_D^t = (13{,}096 + 0{,}1139\,t - 0{,}00081\,t^2) - (0{,}1756 - 0{,}001135\,t)\,p.$$

Mit Bezug auf die Concentration c hat man:

$[\alpha]_D = 13{,}436 - 0{,}1187\,c$; für $c = 22$ bis 63 und $t = 20^0$.

Welche Grösse die specifische Drehung der Weinsäure bei einer Anzahl verschiedener Procentgehalte und Temperaturen nach den *Thomsen*'schen Formeln annimmt, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	$t =$	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0
$p = 50$,	$[\alpha]_D =$	+ 5,93	+ 6,69	+ 7,38	+ 8,08	+ 8,64°
40		7,58	8,28	8,91	9,55	10,07
30		9,22	9,86	10,45	11,02	11,50
20		10,87	11,45	11,98	12,49	12,93.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Drehung wässeriger Weinsäurelösungen von der Temperatur siehe §. 60, S. 188.

Salze der Rechtsweinsäure.

Ueber Drehung der Tartrate in verdünnten Lösungen siehe §. 61, S. 192, 196.

Kaliumhydrotartrat, $K.C_4H_5O_6$.

$c = 0{,}615$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 22{,}61^0$. (*Landolt.*)

In den folgenden Beobachtungen von *Sonnenthal* (Wien. Akad. **100**, II, 510) bedeutet T die Zeit zwischen der Darstellung der Lösung und der Beobachtung.

p	d_4^{20}	T	$[\alpha]_D^{20}$
0,4116	1,0044	sofort u. nach 48 Stunden	22,119°
0,3001	1,0041	sofort	20,192
0,2407	1,0011	sofort	22,241
„	„	48 Stunden	22,379
„	„	80 Stunden	23,025
„	„	120 Stunden	23,025

Natriumhydrotartrat, $NaC_4H_5O_6 + H_2O$.

1. Nach *Thomsen* (J. pr. Ch. [2] 34, 85) vermindert sich die specifische Drehung mit abnehmender Concentration und nimmt mit der Temperatur in schwachem Grade zu:

Wasserhaltig p	c	$[\alpha]_D^{15^0}$	$[\alpha]_D^{20^0}$	$[\alpha]_D^{25^0}$	$[\alpha]_D^{30^0}$
12,70	13,50	—	—	—	22,47°
10,16	10,65	—	—	22,12	22,19
8,89	9,26	—	21,84	21,85	22,07
7,62	7,89	21,85	21,88	22,10	22,29
6,35	6,54	21,56	21,84	21,77	21,88

2. $c = 4{,}409$, $[\alpha]_D^{20} = 23{,}95^0$ wasserfrei (21,67 wasserhaltig). (*Landolt.*)

Lithiumhydrotartrat, $Li . C_4H_5O_6 + H_2O$.

Wasserfrei . . . $c = 7,998$, $[\alpha]_D^{20} = 27,43^0$. (*Landolt.*)

Ammoniumhydrotartrat, $NH_4 . C_4H_5O_6$.

Wasserfrei . . . $c = 1,712$, $[\alpha]_D^{20} = 25,65^0$. (*Landolt.*)

Thalliumhydrotartrat, $TlH . C_4H_4O_6$.

$c = 1$, $[\alpha]_D^{20} = 12,02$. (*Long*, Am. J. Sc. [3] **38**, 267.)

Kaliumtartrat, $K_2C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$.

1. *Krecke* (Arch. Néerl. VII, 1872) fand, bezogen auf das wasserhaltige Salz, $c = 20$ und $t = 25^0$ für verschiedene Strahlen:

$[\alpha]_c = 22,04$, $[\alpha]_D = 26,84$, $[\alpha]_E = 32,95$, $[\alpha]_b = 34,96$, $[\alpha]_T = 39,92^0$.

Der Einfluss der Temperatur ist sehr gering.

2. Wasserfrei $c = 11,597$, $[\alpha]_D^{20} = 28,48^0$ (wasserhaltig 27,39). (*Landolt.*)

3. Versuche von *Schütt* (B. **21**, 2586) gaben:

Wasserhaltiges Salz		Wasserfreies Salz	
$c = 40$	$[\alpha]_D^{20} = 28,46^0$	$c = 38,47$	$[\alpha]_D^{20} = 29,59^0$
30	28,08	28,85	29,20
22	27,76	21,16	28,87
20	27,51	19,23	28,61
10	26,94	9,62	28,01

Für das wasserfreie Salz ergiebt sich die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 27,14 + 0,0992\ c - 0,000938\ c^2.$$

Ueber den Einfluss von KCl und NaCl auf die Drehung des Kaliumtartrats siehe §. 70, S. 217.

4. *Th. Thomsen* (J. pr. Ch. [2] 34, 89) fand, bezogen auf wasserfreies Salz:

p	c	$[\alpha]_D^{15}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{25}$
54,54	79,24	30,70°	30,67°	30,57°
36,39	46,55	30,07	30,06	30,01
18,09	20,38	29,02	29,19	29,26
9,07	9,62	28,34	28,49	28,65

Diese Beobachtungen liefern folgende Interpolationsformeln:

$$[\alpha]_D^{15} = 27,56 + 0,0925\ p - 0,00065\ p^2$$
$$[\alpha]_D^{20} = 27,62 + 0,1064\ p - 0,00108\ p^2$$
$$[\alpha]_D^{25} = 27,86 + 0,0951\ p - 0,00099\ p^2$$

Natriumtartrat, $Na_2C_4H_4O_6 + 2\ H_2O$.

1. Wasserhaltig $c = 5$ bis 15, $t = 22,5^0$, $[\alpha]_D = 27,85 - 0,17\ c$. (*Hesse*, L. A. **176**, 122.)

	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_b$	$[\alpha]_F$
2. Wasserhaltig $c = 20$, $t = 25^0$.	20,82	25,79	31,67	32,70	38,49.

(*Krecke*, Arch. Néerl. VII, 1872.)

3. Wasserfrei $c = 9,946$, $[\alpha]_D^{20} = 30,85^0$ (wasserhaltig $= 26,02$). (*Landolt.*)

4. *Th. Thomsen* (J. pr. Ch. [2] **34**, 79) untersuchte folgende Lösungen:

Wasserhaltiges Salz:

p	c	$[\alpha]_D^{15}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{30}$
36,77	45,51	24,25	24,28	24,38	—
32,25	38,90	—	24,66	—	—
22,69	25,87	—	25,34	—	—
18,40	20,46	25,54	25,63	25,76	25,90
13,60	14,69	—	25,82	—	—
9,20	9,69	26,01	26,06	26,28	26,22
3,07	3,11	26,19	26,35	26,31	—

Hieraus ergeben sich für $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ die Interpolationsformeln:

$$[\alpha]_D^{15} = 26,41 - 0,03615\,p - 0,000617\,p^2$$
$$[\alpha]_D^{20} = 26,30 - 0,02020\,p - 0,000963\,p^2$$
$$[\alpha]_D^{25} = 26,65 - 0,03686\,p - 0,000693\,p^2$$

Kaliumnatriumtartrat, $KNa \,.\, C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz).

1. *Th. Thomsen* (J. pr. Ch. [2] **34**, 90) hat Lösungen geprüft, welche durch Sättigen von Natriumhydrotartrat mit 1 Mol. KOH unter Zusatz von $^1/_{100}$ Mol. NaOH dargestellt waren:

$KNa \,.\, C_4H_4O_6$ p	c	$[\alpha]_D^{15}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{25}$
33,68	42,35	29,31	29,33	29,41
25,27	29,99	29,46	29,51	29,55
16,84	18,86	29,59	29,77	29,80
8,41	8,89	29,47	29,52	29,46

Hieraus berechnet von *Schütt* $[\alpha]_D^{20} = 29,73 - 0,0078\,c$ für $c = 8$ bis 43.

2. *J. H. Long* (Amer. J. of. Sc. **36**, 353):

$c =$	5	15	25	35	45
$[\alpha]_D^{20}$ wasserhaltig . . .	22,14	22,16	22,12	22,13	22,06
$[\alpha]_D^{20}$ wasserfrei	29,73	29,76	29,70	29,72	29,62

Hieraus berechnet von *Schütt* $[\alpha]_D^{20} = 29,77 - 0,0026\,c$ (wasserfrei) für $c = 5$ bis 45.

3. *Krecke* (Arch. Néerl. VII) bestimmte die specifische Drehung einer Lösung von der Concentration $c = 20$ für verschiedene Strahlen; $t = 25^0$.

	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_b$	$[\alpha]_F$
Wasserhaltig $c = 20$. .	18,52	22,42	26,49	27,67	32,08

4. Wasserfrei $c = 10,77$, $[\alpha]_D^{20} = 29,67^0$. (*Landolt.*)

Lithiumtartrat, $Li_2 \,.\, C_4H_4O_6$.

Wasserfrei $c = 8,305$, $[\alpha]_D^{20} = 35,84^0$. (*Landolt.*)

Ammoniumtartrat, $(NH_4)_2 . C_4H_4O_6$.

1. $c = 9{,}433$, $[\alpha]_D^{20} = 34{,}26$. (*Landolt.*)

2. Für verschiedene Strahlen fand *Krecke* (Arch. Néerl. VII):

Wasserfrei . . .	$[\alpha]_c^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[\alpha]_E^{25}$	$[\alpha]_b^{25}$	$[\alpha]_F^{25}$
$c = 20$	31,08	37,09	43,05	45,27	53,76

Kaliumammoniumtartrat, $K . NH_4 . C_4H_4O_6$.

$$c = 10{,}515, \quad [\alpha]_D^{20} = +31{,}11. \quad (\textit{Landolt.})$$

Zusatz von NH_4Cl und $NaCl$ verringert, Zusatz von KCl erhöht das Drehungsvermögen, doch keineswegs der hinzugesetzten Menge proportional, sondern in scheinbar regelloser Weise. (*Long*, Amer. J. of Sc. [3] **40**, 282.)

$$c = 20, \quad [\alpha]_D^{20} = 30{,}85^0.$$

In 100 ccm neben 20 g Tartrat:	$[\alpha]_D^{20}$	$\varDelta$
5 g NH_4Cl	30,66	— 0,19
10 „ „	30,60	— 0,25
5 „ KCl	30,89	+ 0,04
10 „ „	31,42	+ 0,57
5 „ NaCl	29,96	— 0,89
10 „ „	28,51	— 2,34

Natriumammoniumtartrat, $Na . NH_4 . C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Säulen.

$$c = 9{,}690 \text{ (wasserfrei)}, \quad [\alpha]_D^{20} = 32{,}65^0. \quad (\textit{Landolt.})$$

Magnesiumtartrat, $MgC_4H_4O_6$.

$$c = 8{,}818, \quad [\alpha]_D^{20} = 35{,}86^0. \quad (\textit{Landolt.})$$

Borhydrotartrat, Boryltartrat, Borweinsäure, $BO . H . C_4H_4O_6$. Siehe §. 70, S. 218.

Kaliumbortartrat, $K . BO . C_4H_4O_6$.

Durch Zusatz von 1 Mol. Borsäure zu 1 Mol. Kaliumhydrotartrat in wässeriger Lösung erhalten.

1. $c = 2{,}744$, $[\alpha]_D^{20} = 51{,}48$; $c = 5{,}488$, $[\alpha]_D^{20} = 58{,}35$ (*Landolt.*)

2. $c = 5$ (bei 100^0 getrocknet) $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 58{,}10^0$
$c = 20$ („ 100^0 „) „ „ $= 68{,}29$
$c = 10$ (getrocknet über H_2SO_4) „ „ $= 59{,}06$
$c = 10$ („ „ „) $t = 29$, „ $= 57{,}29$.

(*Long*, Sill. Amer. J. 38.)

Aus den Beobachtungen von *Long* berechnet sich nach *Schütt*:

$$[\alpha]_D = 50{,}67 + 1{,}688\, c - 0{,}04036\, c^2, \text{ für } c = 5 \text{ bis } 20.$$

Zusatz von Alkalisalzen (namentlich Kaliumacetat) erhöht die specifische Drehung. (*Long*, Amer. J. of Sc. [3] **38**, 271.)

Natriumbortartrat, $Na.BO.C_4H_4O_6$.

Aus gleichen Molecülen H_3BO_3 und $NaH.C_4H_4O_6$ in wässeriger Lösung dargestellt:

$c = 2{,}538$, $[\alpha]_D^{20} = 55{,}02^0$
$c = 5{,}075$, „ $= 63{,}48$ (*Landolt.*)
$c = 10{,}151$, „ $= 71{,}47$

Arsenweinsäure, $AsO.C_4H_5O_6$.

In Lösung dargestellt durch Kochen von 2 Mol. Weinsäure mit 1 Mol. As_2O_3.

$c = 12{,}304$, $[\alpha]_D^{20} = 16{,}91^0$. (*Landolt.*)

Kaliumarsentartrat, $K.AsO.C_4H_4O_6$.

Durch Kochen von 2 Mol. Weinstein mit 1 Mol. As_2O_3 bis zur vollständigen Lösung hergestellt.

$c = 0{,}563$, $[\alpha]_D^{20} = 21{,}13^0$. (*Landolt.*)

Natriumarsentartrat, $Na.AsO.C_4H_4O_6$.

In Lösung aus As_2O_3 und $NaH.C_4H_4O_6$ erhalten.

$c = 3{,}358$, $[\alpha]_D^{20} = 20{,}64^0$. (*Landolt.*)

Kaliumantimontartrat, Brechweinstein, $2(K.SbO.C_4H_4O_6) + H_2O$.

1. $c = 5$, $t = 25^0$	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_b$	$[\alpha]_F$
Wasserhaltiges Salz	111,82	138,66	180,39	187,39	218,74^0.

(*Krecke*, Arch. Néerl. VII.)

2. Wasserfrei $c = 5$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +141{,}27^0$. (*Long*, Sill. Am. J. [3] 38, 264.)

3. Wasserfrei $c = 7{,}982$, $[\alpha]_D^{20} = 142{,}76^0$, woraus:
Wasserhaltig $[\alpha]_D^{20} = 138{,}89$. (*Landolt.*)

Ueber den Einfluss von Alkalisalzen auf die Drehung des Brechweinsteins. (*Long*, Sill. Am. J. [3] 38, 264; 40, 275.) Siehe §. 70, S. 218.

Thalliumtartrat, $2Tl_2C_4H_4O_6 + H_2O$.

$c = 5$ $[\alpha]_D^{19} = 4{,}582^0$, $[\alpha]_D^{20} = 4{,}758^0$, $[\alpha]_D^{28,4} = 5{,}704^0$.

Die specifische Drehung nimmt mit steigender Temperatur zu, ebenso wie durch Zusatz von Kalium- und Natriumsalzen (namentlich Kaliumcarbonat). (*Long*, Am. J. of Sc. [3] 38, 266.)

Thalliumkaliumtartrat, $TlKC_4H_4O_6$.

$c = 5$	$t = 20^0$	$[\alpha]_D = 10{,}057^0$	Hieraus berechnet nach *Schütt*:
„ $= 10$	„ $= 20$	„ $= 8{,}840$	$[\alpha]_D^{20} = 11{,}672 - 0{,}3788\,c$
„ $= 20$	„ $= 20$	„ $= 8{,}173$	$+ 0{,}01025\,c^2$, $c = 5$ bis 20.
„ $= 10$	„ $= 30$	„ $= 10{,}092$	(*Long*, a. a. O.)

Kalium- und Natriumsalze erhöhen, Thalliumsalze vermindern die specifische Drehung.

d-Thalliumnatriumtartrat, $Tl.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$.

$c = 5$ (wasserhaltig) $t = 20^0$ $[\alpha]_D = 9{,}07^0$
„ $= 20$ „ „ $= 20$ „ $= 6{,}49$
„ $= 10$ (wasserfrei) „ $= 20$ „ $= 8{,}60$
„ $= 10$ „ „ $= 28$ „ $= 9{,}49$. (*Long*, a. a. O.)

Natriumsulfat erhöht, Thalliumsulfat vermindert die specifische Drehung.

d-Thalliumammoniumtartrat, $Tl.NH_4.C_4H_4O_6$.

$c = 5$ $[\alpha]_D^{20} = 10{,}03^0$
„ $= 20$ „ $= 7{,}56$. (*Long*, a. a. O.)

Erhöhung der Temperatur und Zusatz von Kaliumsalzen vermehrt die specifische Drehung.

d-Thalliumlithiumtartrat, $Tl.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$.

$c = 5$ (wasserhaltig) $[\alpha]_D^{20} = 9{,}46^0$
„ $= 20$ „ „ $= 6{,}69$. (*Long*, a. a. O.)

Lithiumsalze vermehren, Thalliumsalze (-sulfat) vermindern die specifische Drehung.

d-Thalliumantimonyltartrat, $Tl.SbO.C_4H_4O_6 + H_2O$.

$c = 2$ $t = 20^0$ $[\alpha]_D = 100{,}44^0$
„ $= 2$ „ $= 28$ „ $= 99{,}64$. (*Long*, a. a. O.)

Acetate bewirken eine Verminderung des specifischen Drehungsvermögens.

d-Aethylendiaminditartrat, $C_2H_8N_2.2C_4H_6O_6$.

Wasser $c = 1{,}44$ $[\alpha]_D^{18} = 170{,}03^0$
Wasser „ $= 0{,}36$ „ $= 170{,}83$. (*Colson*, C. r. **115**, 729.)

d-Weinsäure-Ester.

Monomethyltartrat (Methylweinsäure), $H.CH_3.C_4H_4O_6$. Syrup.

Wasser $c = 2{,}073$ $[\alpha]_D = 18{,}1^0$
Alkohol „ $= 1{,}037$ „ $= 3{,}22$.

Die Salze der Methylweinsäure sind krystallinisch.

		c (wasserfrei)	$[\alpha]_D$		c	l	α_D
Li Salz	Wasser	2,148	26,5°	Alkohol	0,1612	6 dm	0,14°
NH_4 „	„	2,291	28,0	„	—	—	—
K „	„	2,557	22,7	„	0,0088	6 dm	0,02
Na „	„	2,353	21,0	„	0,0260	6 „	0,04

(*Fayollat*, C. r. **117**, 630.)

Monoäthyltartrat (Aethylweinsäure), $H.C_2H_5.C_4H_4O_6$. Syrup.

Wasser $c = 2{,}252$ $[\alpha]_D = 21{,}8^0$
Alkohol „ $= 1{,}126$ „ $= 7{,}10$.

Aethylweinsaure Salze. Krystallinisch.

		c (wasserfrei)	$[\alpha]_D$		c	l	α_D
Li Salz	Wasser	2,329	28,8°	Alkohol	0,7052	6 dm	0,87°
Na „	„	2,531	27,5	„	0,0892	6 „	0,10
K „	„	2,730	21,6	„	0,0308	6 „	0,04
Ca „	„	2,490	24,3				
Ba „	„	3,107	20,3	(*Fayollat*, C. r. **117**, 630.)			

Dimethyltartrat, $(CH_3)_2 . C_4H_4O_6$. Krystalle. Schmelzp. 48°, Siedep. 158,5° (12 mm), 280° (760 mm). (*Anschütz*, B. **18**, 1399.)

Flüssig, d^{15} = 1,3403 $[\alpha]_D^{18}$ = 1,83°. (*Anschütz*, *Pictet*, B. **13**, 1117, 1538.)
d^{20} = 1,3284 $[\alpha]_D^{20}$ = 2,14°. (*Pictet*, Arch. sc. phys. nat. [3] **7**, 82;
d^{100} = 1,2500 $[\alpha]_D^{100}$ = 6,00. Jahresber. 1882, S. 856.)

Diäthyltartrat, $(C_2H_5)_2 . C_4H_4O_6$. Flüssig, Siedepunkt 280° (760 mm).

d^{14} = 1,2097 $[\alpha]_D^{18}$ = 7,47°. (*Anschütz*, *Pictet*, l. c.)
d^{20} = 1,2059 $[\alpha]_D^{20}$ = 7,66.
d^{100} = 1,1279 $[\alpha]_D^{100}$ = 13,29. (*Pictet*, Jahresber. 1882, S. 856.)

Di-*n*-propyltartrat, $(C_3H_7)_2C_4H_4O_6$. Flüssig, Siedepunkt 303° (760 mm).

d^{17} = 1,1392 $[\alpha]_D^{18}$ = 12,09°. (*Anschütz*, *Pictet*, l. c.)
d^{20} = 1,1344 $[\alpha]_D^{20}$ = 12,44.
d^{100} = 1,0590 $[\alpha]_D^{100}$ = 17,11. (*Pictet*, l. c.)

Diisopropyltartrat, $(CH_3 . CH_3 . CH)_2C_4H_4O_6$. Flüssig, Siedepunkt 275° (760 mm).

d^{20} = 1,1300 $[\alpha]_D^{20}$ = 14,89°
d^{100} = 1,0537 $[\alpha]_D^{100}$ = 18,82. (*Pictet*, l. c.)

Diisobutyltartrat, $[(CH_3)_2CH . CH_2]_2C_4H_4O_6$. Fest, Schmelzpunkt 68°, Siedepunkt 323 bis 325° (760 mm).

d^{100} = 1,0145 $[\alpha]_D^{100}$ = 19,87°. (*Pictet*, l. c.)

Kaliumäthyltartrat, $K . C_2H_5 . C_4H_4O_6$.

Wasser . . . c = 11,079 $[\alpha]_D^{20}$ = 29,91°. (*Landolt.*)

Baryumäthyltartrat, $Ba(C_2H_5 . C_4H_4O_6)_2$.

Wasser . . . c = 12,586 $[\alpha]_D^{20}$ = 25,68°. (*Landolt.*)

d-Diacetylweinsäure-Verbindungen.

d-Diacetylweinsäure, $COOH . CH(O . C_2H_3O) . CH(O . C_2H_3O) . COOH$. (Auch mit $3H_2O$.) Linksdrehend in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol (*Pictet*), ebenso in Aether und Benzol (*Colson*, C. r. **114**, 175).

Wasser	$c =$ 17,947	14,357	11,486	9,189	7,351	4,705	3,764
„	$[\alpha]_D^{22} =$ —23,04	—22,48	—22,16	—21,50	—21,33	—20,07	—19,32°

Alkohol	$c =$	7,367	4,911	3,274
„	$[\alpha]_D^{22} =$	— 23,63	— 23,14	— 21,52°

Methylalkohol (d = 0,824) . . c = 4,681 $[\alpha]_D^{15}$ = — 23,74°.

c wasserfrei. (*Pictet*, Jahresber. 1882, S. 856, 857.)

Das Natrium- und Baryumsalz ist ebenfalls linksdrehend. (*Anschütz*, *Pictet*, B. **13**, 1178.)

d-Diacetylweinsäure-Anhydrid, $(C_2H_3O . O)CH . CO)_2O$. Rechtsdrehend. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 125 bis 129°.

	In Benzol:		In Aceton:	
$c =$	2,091	1,045	11,656	4,403
$[\alpha]_D =$	+ 58,69	+ 63,05°	+ 59,70	+ 62,04°. (*Pictet*.)

Die Ester der Diacetylweinsäure können bei gewöhnlicher Temperatur destillirt werden, ohne dass sich ihr Rotationsvermögen ändert. (*Freundler*, C. r. **115**, 509.)

Dimethylester, $(CH_3)_2(C_2H_3O)_2 . C_4H_2O_6$. Rhomboïdale Prismen. Schmelzpunkt 103°. Nach *Pictet* (l. c.) linksdrehend.

Alkohol (d = 0,826) c = 3,566 $[\alpha]_D^{18}$ = — 14,23°

„ „ c = 3,254 $[\alpha]_D^{15}$ = — 14,29. (*Pictet*.)

Diäthylester, $(C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2C_4H_2O_6$. Trikline Prismen. Schmelzpunkt 66,5°, Siedepunkt 291 bis 292°. $[\alpha]_D$ für den überschmolzenen Aether = + 5,0°. (*Freundler*.)

Alkohol (d = 0,826) c = 23,644 $[\alpha]_D^{17}$ = + 1,02°. (*Pictet*.)

Ueber das Drehungsvermögen in Chloroformlösung siehe §. 57, S. 179.

N-Dipropylester, $(C_3H_7)_2(C_2H_3O)_2 . C_4H_2O_6$. Krystalle. Schmelzpunkt 31°, Siedepunkt 313°.

Alkohol (d = 0,826) c = 7,855 $[\alpha]_D^{14}$ = + 7,04°

„ „ c = 3,253 $[\alpha]_D^{15}$ = + 6,52. (*Pictet*.)

Nach *Freundler* (C. r. **117**, 556) ist der Ester bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. $[\alpha]_D$ = + 13,5°. Seine specifische Drehung wechselt beim Lösen in verschiedenen Flüssigkeiten in hohem Grade. Siehe §. 59, S. 182.

N-Dibutylester, $(C_4H_9)_2(C_2H_3O)_2C_4H_2O_6$. Flüssig. t = ca. 20°, $[\alpha]_D$ = + 17,8°. (*Freundler*.)

Diisobutylester, $(C_4H_9)_2(C_2H_3O)_2 . C_4H_2O_6$. Flüssig. Siedepunkt 322 bis 326°. t = ca. 20°, $[\alpha]_D$ = + 11,3°. (*Freundler*.)

Alkohol (d = 0,826) c = 13,559 $[\alpha]_D^{14}$ = + 10,51°

„ „ c = 7,953 $[\alpha]_D^{15}$ = + 10,29. (*Pictet*.)

Verbindungen der Diacetylweinsäure mit Aethylendiamin.

Neutrales Salz, $C_2H_8N_2 . 2C_8H_{10}O_8$. Krystalle.

Wasser $c = 11,5$ $[\alpha]_D = -12,74^0$.

Saures Salz, $C_2H_8N_2 . C_8H_{10}O_8$. Krystalle.

Wasser $c = 11,5$ $[\alpha]_D = -17,05^0$. (*Colson*, C. r. **115**, 729.)

Weitere sehr zahlreiche Drehungsbestimmungen von Estern der Dipropionyl-, Dibutyryl-, Di-*n*-valeryl-, und Di-*n*-caproylweinsäure sind von *Freundler* ausgeführt worden. Siehe: C. r. **115**, 509, 556. Bull. soc. chim. [3] **9**, 680; **11**, 366, 470; **13**, 1055. Ann. chim. phys. [7] **3**, 433; **4**, 244.

d-Dibenzoylweinsäure-Verbindungen.

Dibenzoylweinsäure, $COOH . CH . O(C_7H_5O) - CH . O(C_7H_5O) . COOH + H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 90⁰.

Krystallwasserhaltig:

Alkohol ($d = 0,818$)	$c = 8,933$	$[\alpha]_D^{17} = -110,91^0$
„ „	„ $= 4,994$	$[\alpha]_D^{15} = -112,05$
Methylalkohol	„ $= 4,857$	$[\alpha]_D^{19} = -116,30$.

Krystallwasserfrei:

Alkohol ($d = 0,818$)	$c = 8,506$	$[\alpha]_D^{17} = -116,47^0$
„ „	„ $= 4,755$	$[\alpha]_D^{15} = -117,68$
Methylalkohol	„ $= 4,625$	$[\alpha]_D^{19} = -122,14$.

(*Pictet*, Jahresber. 1882, S. 857.)

Dibenzoylweinsäure-Anhydrid, $(C_7H_5O . O . CH . CO)_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 174⁰.

Aceton	$c = 4,644$	$[\alpha]_D^{18} = +142,94^0$	
„	$c = 1,572$	$[\alpha]_D^{18} = +143,22$.	(*Pictet*.)
		$[\alpha]_D = +114$.	(*Freundler*, Bl. [3] **7**, 804.)

Dibenzoylweinsäure-Dimethylester, $(CH_3)_2(C_7H_5O)_2C_4H_2O_6$. Krystalle. Schmelzpunkt 132⁰.

Alkohol	$c = 0,245$	$[\alpha]_D^{20} = -96,61^0$
Chloroform	„ $= 11,612$	$[\alpha]_D^{19} = -88,24$
„	„ $= 8,598$	$[\alpha]_D^{19} = -88,78$. (*Pictet*.)

Dibenzoylweinsäure-Diäthylester, $(C_2H_5)_2(C_7H_5O)_2C_4H_2O_6$. Flüssig.

Alkohol ($d = 0,815$) . . .	$c = 9,175$	$[\alpha]_D^{16} = -54,50^0$
„ „ . . .	„ $= 5,733$	$[\alpha]_D^{16} = -57,72$
„ „ . . .	„ $= 2,693$	$[\alpha]_D^{19} = -60,02$. (*Pictet*.)

Dibenzoylweinsäure-Diisobutylester, $(C_4H_9)_2(C_7H_5O)_2 . C_4H_2O_6$. Flüssig.

Alkohol (d = 0,818) . . .	c = 14,085	$[\alpha]_D^{22}$ = — 48,86°
„ „ . . .	„ = 4,922	$[\alpha]_D^{19}$ = — 42,94
„ „ . . .	„ = 2,880	$[\alpha]_D^{19}$ = — 41,95. (*Pictet.*)

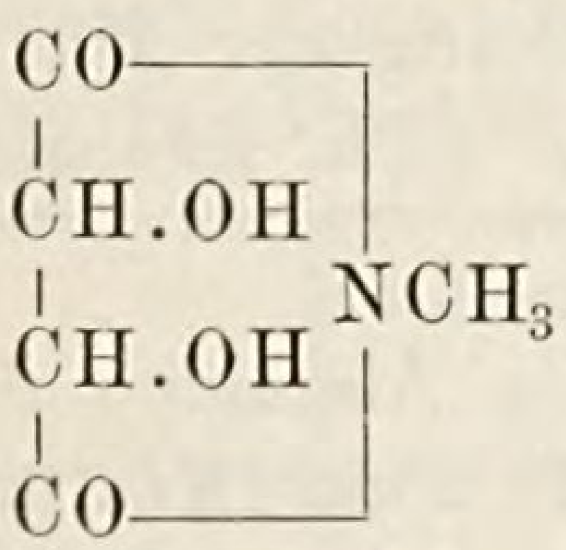
Diphenylacetylweinsäure-Anhydrid, $(C_7H_7.CO_2.CH.CO)_2O$. $[\alpha]_D$ = + 58°. (*Freundler*, Bl. [3] 7, 804.)

Diphenylpropionylweinsäure-Anhydrid, $(C_8H_9.CO_2.CH.CO)_2O$. $[\alpha]_D$ = + 38°. (*Freundler*).

Imide der *d*-Weinsäure und Benzoylweinsäure.

Die folgenden Angaben stammen von *Ladenburg* (B. **29**, 2710).

Methyltartrimid. Durch Erhitzen von Methylaminbitartrat, wobei zum Theil Racemisirung eintritt. Smp. 178°.



Wasser, p = 7,31	d = 1,0242	$[\alpha]_D$ = + 194,2°	
„ „ = 9,04	„ = 1,0291	„ = + 193,6	
„ „ = 12,94	„ = 1,0445	„ = + 192,6,	

woraus: $[\alpha]_D = 196{,}30 - 0{,}2877\,p$, für p = 7 bis 13.

Durch Erhitzen von Methyltartrimid mit 2 Mol. Benzoylchlorid entstehen:

α-Dibenzoylmethyltartrimid. Schmelzpunkt. 56°.

Aethylacetat	p = 7,93	$[\alpha]_D$ = + 183,9°
„	„ = 15,83	„ = + 185,7.

β-Dibenzoylmethyltartrimid. Schmelzpunkt 106 bis 108°.

Aethylacetat	p = 7,93	$[\alpha]_D$ = + 188,8°
„	„ = 15,84	„ = + 189,8.

Aethyltartrimid, $C_4H_4O_4.NC_2H_5$. Schmelzp. 171 bis 174°.

Wasser	p = 5,76	$[\alpha]_D$ = + 164,9°
„	„ = 7,32	„ = + 165,6
„	„ = 8,57	„ = + 166,2.

Veränderungen der specifischen Rotation der *d*-Weinsäure bei Gegenwart inactiver Substanzen.

Fügt man verschiedene Körper zu wässerigen Lösungen von Weinsäure, so wird, wie §. 61 erörtert, der Grad ihrer elektrolytischen Dissociation geändert, und zwar tritt, indem letztere sich vermindert, eine Abnahme der specifischen Drehung ein. Dies geschieht bei Zusatz von Säuren, Alkalien, Alkoholen u. s. w., und es kann dabei die Verminderung der Rechtsdrehung in gewissen Fällen bis zur Inactivität, sowie sogar bis zum Uebergang in Linksdrehung führen. Wenn Zunahme der Activität eintritt, wie durch Borsäure, Molybdänsäure, Alkalien u. s. w., so beruht dies auf der Bildung der complexen Verbindungen der Weinsäure (siehe S. 200).

Von den vielen in dieser Hinsicht vorliegenden Beobachtungen ist bereits eine Anzahl im allgemeinen Theile (§. 59, 61, 70) angeführt; bezüglich der anderen genügt es hier, auf die Originalabhandlungen zu verweisen. Die meisten dieser Angaben haben, da sie sich nur auf die specifische Drehung weniger Concentrationen beziehen, und die zugehörigen Bestimmungen der Dissociationsverhältnisse fehlen, einen sehr beschränkten Werth.

Anorganische und organische Säuren (siehe §. 61, S. 197). Dieselben bewirken Abnahme der Rechtsdrehung. (*Biot*, Mem. de l'Acad. **16**, 229. — *Landolt*, B. **13**, 2331. — *Th. Thomsen*, J. pr. Ch. [2] **32**, 219. — *Přibram*, Sitzb. Wien. Akad. **97**, II, 13. Amidoessigsäure und Amidopropionsäure vermehren die Activität.)

Alkalien bringen eine Abnahme der Rechtsdrehung der Alkalitartrate bis zum Uebergang in Linksdrehung hervor. (*Th. Thomsen*, J. pr. Ch. [2] **35**, 145. — *Aignan*, C. r. **112**, 1009.)

Alkalisalze verursachen theils Zunahme, theils Abnahme der Drehung der Tartrate, §. 70, S. 216. (*F. Schütt*, B. **21**, 2586 [KCl und NaCl]. — *Long*, Sill. Am. J. [3] **36**, 351; **38**, 264; **40**, 275. — *Th. Thomsen*, J. pr. Ch. [2] **34**, 83.)

Molybdänsäure und wolframsaure Alkalien. Vermehrung der Drehung bis zu Maximalpunkten (siehe §. 70, S. 220).

Alkohole. Abnahme der Drehung. (*Biot*, Mem. de l'Acad. **15**, 240. — *Landolt*, B. **13**, 2332. — *Přibram*, Sitzb. Wien. Akad. **97**, II, 468.)

Aceton. Abnahme. (*Landolt*, B. **13**, 2332. — *Přibram*, Sitzb. Wien. Akad. **97**, II, 463.)

Benzol und Homologe, gemengt mit Alkohol, verursachen Linksdrehung (siehe §. 59, S. 183). (*Přibram*, B. **22**, 6.)

Organische Haloid- und Nitroverbindungen. Abnahme der Rechts- oder Uebergang in Linksdrehung (siehe §. 59, S. 183). (*Přibram*, B. **22**, 7.)

Organische inactive Basen (Anilin, Pyridin). Die Rechtsdrehung vermehrt sich bis zu einem Maximum, sodann Abnahme. (*Přibram*, B. **22**, 9.)

Amidoverbindungen (Harnstoff, Glycocoll, Alanin) bewirken Zunahme der Drehung. Harnstoff (*Přibram*, B. **22**, 8); Glycocoll, Alanin (*Přibram*, Sitzb. Wien. Akad. **97**, II, 479).

l-Weinsäure.

1. Wasser $p = 35{,}7$, $t = 17^0$; *Biot*'s rother Strahl $[\alpha]_r = -8{,}43^0$.

Für Rechtsweinsäure ist unter gleichen Verhältnissen nach *Biot* $[\alpha]_r = +8{,}58$.

2. Die Prüfung der *Pasteur*'schen Beobachtung (Ann. chim. phys. [3] 28, 77) durch eine aus *Biot*, *Dumas*, *Regnault* und *Balard* bestehende Commission lieferte nachstehende Zahlen (Ann. chim. phys. [3] 28, 101 bis 105):

	p	d_4^{17}	l	t	α_r	$[\alpha]_r$
Linksweinsäure	42,06	1,21785	5,198	20,5°	— 21,485°	— 8,070°
Rechtsweinsäure . . .	41,97	1,21765	5,198	20,5	+ 21,452	+ 8,082

Durch Zusatz von Borsäure verstärkt sich die Linksdrehung in demselben Grade, wie bei der Rechtsweinsäure die Rechtsdrehung. Die genannte Commission theilt folgenden Parallelversuch mit (Ann. chim. phys. [3] 28, 110 bis 112):

	Weinsäure p	Borsäure p	Wasser q	d	l	t	α_r	$[\alpha]_r$
Linksweinsäure . .	23,89	4,76	71,35	1,13181	5,198	23,2	— 52,12°	— 37,08°
Rechtsweinsäure	23,78	4,80	71,42	1,13158	5,1935	23,2	+ 53,07	+ 37,97

Salze der *l*-Weinsäure.

l-Ammoniumtartrat, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$.

Wasser $p = 12,16$, $t = 18,2$, $[\alpha]_j = -38,20$ (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] 28, 84), woraus sich durch Multiplication mit $\frac{23}{30}$ berechnet $[\alpha]_r = -29,29$. Für das Rechtssalz hatte *Biot* gefunden $[\alpha]_r = +29,0$.

l-Natriumammoniumtartrat, $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Wasser $p = 33,33$, $t = 16,5$, $[\alpha]_j = -26,0°$. (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] 28, 90.)

Die Löslichkeit ist genau die gleiche wie die des Rechtssalzes.

Linksbrechweinstein, $K.SbO.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Wasser $p = 6,80$, $t = 19°$, $[\alpha]_j = -156,2°$. Eine gleiche Lösung des Rechtssalzes gab $[\alpha]_j = +156,2°$. (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] 28, 87.)

l-Calciumtartrat, $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$, zeigt in Salzsäure gelöst Rechtsdrehung. Eine Lösung von 20 g Salz in 63 ccm Chlorwasserstoffsäure (enthaltend 7,09 g HCl), zeigte bei $l = 3,9$ dm $\alpha_j = +6,7°$. Löst man Rechtscalciumtartrat in Salzsäure, so zeigt die Flüssigkeit Linksdrehung. (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] 28, 78.)

Verbindungen von *d*- und *l*-Tartraten mit *d*- und *l*-Malaten.

Rechtsammoniumhydrotartrat und Linksammoniummalat geben eine krystallisirbare Verbindung, welche in wässerigem Ammoniak gelöst die nämliche Drehung erzeugt, wie ein Gemenge gleicher Molecüle der beiden Salze.

$c = 4$, $[\alpha]_j = + 14{,}5^0$. (*Pasteur*, Ann. chim. phys. [3] **38**, 464.)

d-Ammoniumhydrotartrat und *l*-Ammoniumhydromalat geben keine Verbindung mit einander.

Verbindungen von *d*- und *l*-Tartramid mit *l*-Malamid.

d-Tartramid, $[\alpha]_j = + 133{,}9^0$.
l-Tartramid, $[\alpha]_j = - 134{,}15^0$, für $c = 1{,}305$.
l-Malamid, $[\alpha]_j = - 47{,}5^0$.

d-Tartramid und *l*-Malamid zu gleichen Molecülen geben eine gut krystallisirbare Verbindung, das

d-Tartro-*l*-malamid, $[\alpha]_j = + 43{,}02^0$.

l-Tartramid und *l*-Malamid zu gleichen Molecülen liefern ebenfalls eine krystallisirbare Verbindung, welche leichter löslich als die vorhergehende ist, das

l-Tartro-*l*-malamid, $[\alpha]_j = - 95{,}71^0$. (*Pasteur*, a. a. O., S. 465.)

d-Weinsäure giebt mit Asparagin eine leicht krystallisirbare Verbindung, Linksweinsäure nicht. (*Pasteur*, a. a. O., S. 437.)

l-**Chinasäure**, $C_7H_{12}O_6$.

1. Wasser, $c = 2 \quad 6 \quad 10$
$[\alpha]_D^{15} = - 44{,}09 \quad - 43{,}84 \quad - 43{,}75$. (*Hesse*, L. A. **176**, 124.)

2. Wasser, $c = 8{,}9$ bis $53{,}03$, $[\alpha]_D^{18} = - 43{,}8$ bis $43{,}9$. (*Eykman*, B. **24**, 1297.)

3. Wasser, $c = 1{,}57$ bis $12{,}71$, $[\alpha]_D^{16} = - 45{,}5$ bis $45{,}7$. (*Oudemans*, Rec. tr. ch. **4**, 166.)

4. Wasser, $p = 9{,}93$ bis $29{,}50$, $[\alpha]_D^{20} = - 43{,}47 - 0{,}0230\, p$. (*Thomsen*, J. pr. Ch. [2] **35**, 156.)

Chinasaure Salze. Die Drehung nimmt mit steigender Verdünnung etwas ab und erreicht zuletzt für alle nahezu den gleichen Werth. (*Oudemans*, a. a. O.) Siehe §. 61, S. 192. — Zusatz von freiem Alkali verursacht eine Erhöhung der specifischen Drehung in Folge Zurückdrängung des Dissociationsgrades der Chinate. (*Thomsen*, a. a. O.)

12. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

Aldehyde siehe unter Gruppe 16 (Oxyaldehyde, Zucker).

d-**Gluconsäure** (Dextronsäure, Maltonsäure), $CH_2OH . (CH . OH)_4 COOH . = C_6H_{12}O_7$.

Die freie Säure ist ein Syrup, welcher sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure theilweise in das Lacton, $C_6H_{10}O_6$, umwandelt; ein vollständiger Uebergang findet bei anhaltendem Erhitzen auf 100° statt. (*Fischer*, B. 23, 2625.) — Ueber die gegenseitige Umwandlung der Säure und des Lactons in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur siehe Multirotation §. 75, S. 248.

Calciumsalz, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$ (aus verdünntem Alkohol).

Wasser $c = 1{,}8176$, nach 10 Minuten $[\alpha]_D = +7{,}92^0$
" " = " " 1 Stunde " $= +5{,}94^0$ bis $4{,}8^0$.
Zeigt also Multirotation. (*Herzfeld*, L. A. 220, 345.)

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$ (aus Wasser).

Wasser . . . $c = 10$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{20} = +6{,}66^0$. (*Fischer*, B. 23, 2614.)
" . . . " = 10 " " $= +7^0$. (*Schnelle, Tollens.*)
Zeigt keine Multirotation. (*Fischer.*)

Anhydrid, $C_6H_{10}O_6$. Krystalle. Schmelzpunkt 130 bis 135°.
Wasser $p = 8{,}32$, $d^{20} = 1{,}032$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +68{,}2^0$.

Nach 24 Stunden war die Drehung auf 64,2° herabgegangen, jedoch reagirte die Lösung auch sauer, offenbar weil sich freie Säure gebildet hatte. (*Fischer*, B. 23, 2626.)

l-**Gluconsäure.** Das Gemisch aus Säure und Lacton dreht sehr stark nach links. (*Fischer.*)

Calciumsalz, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln.
Wasser $p = 10{,}298$, $d_4^{20} = 1{,}049$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -6{,}64^0$.
(*Fischer*, B. 23, 2614.)

Anhydrid. Die Drehung wurde in einer salzsauren Lösung von gluconsaurem Kalk bestimmt.
$c = 6{,}9$ (Anhydrid), $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -22{,}0^0$. (*Fischer.*)

d-**Mannonsäure,** $C_6H_{12}O_7$.

Anhydrid, $C_6H_{10}O_6$. Aus *d*-Mannon durch Oxydation mit Brom. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 149 bis 153°.
Wasser $p = 9{,}99$, $d_4^{20} = 1{,}0381$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +53{,}81^0$.
(*Fischer, Hirschberger*, B. 22, 3218.)

l-**Mannonsäure** (Arabinosecarbonsäure).

Anhydrid, $C_6H_{10}O_6$. Aus Arabinose und Blausäure. Rhombische Krystalle. Erweicht zwischen 145 und 150°.
Wasser $p = 9{,}1807$, $d = 1{,}0329$, $[\alpha]_D = -54{,}8^0$. (*Kiliani*, B. 19, 3034.)

d-**Gulonsäure**, $C_6H_{12}O_7$.

Anhydrid, $C_6H_{10}O_6$. Aus *d*-Zuckersäure durch Reduction. Trimetrische Krystalle. Schmelzpunkt 178 bis 180°.

Wasser $p = 10{,}219$, $d = 1{,}0373$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +55{,}1°$.
(*Fischer*, *Piloty*, B. 24, 521.)

Aus Glucuronsäure:

Wasser, $c = 2{,}157$, $t = 19°$, $[\alpha]_D = +56{,}1°$. (*Thierfelder*, Zeitschr. für physiolog. Ch. 15, 71.)
(Calciumsalz $[\alpha]_D = -14{,}45°$.)

l-**Gulonsäure** (Xylosecarbonsäure).

Anhydrid, $C_6H_{10}O_6$. Aus Xylose und Blausäure. Trimetrische Prismen. Schmelzpunkt 185° (corr.).

Wasser, $p = 9{,}15$, $d = 1{,}034$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -55{,}3°$. (*Fischer*, *Piloty*.)

d-**Galactonsäure**, $C_6H_{12}O_7$.

Ueber die Multirotation der aus dem Kalksalz mittelst Salzsäure abgeschiedenen freien Säure durch Uebergang in das Lacton siehe §. 75, S. 249.

Calciumsalz, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5\,H_2O$. Monokline Krystalle.

Wasser + HCl, $c = 0{,}76°$, $t = 15°$, $[\alpha]_D$ = annähernd $+2{,}85°$.

Zersetzt man das Calciumsalz dagegen durch Oxalsäure, so entstehen zwei krystallisirende Substanzen: 1) $C_6H_{12}O_7$ ($= C_6H_{10}O_6 + H_2O$), Schmelzpunkt 65° und 2) $C_6H_{10}O_6$, Schmelzpunkt 90 bis 92°. Die erstere ist nicht die eigentliche Galactonsäure, sondern das Hydrat des Anhydrids. (*Schnelle* und *Tollens*, L. A. 271, 82.)

Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$. Beim Erhitzen von *d*-Galactonsäure, Pyridin und Wasser auf 150°. Das Gemisch von Säuren und Anhydrid ist stark linksdrehend. (*Fischer*, B. 24, 3623.)

d-**Idonsäure**, $C_6H_{12}O_7$.

Doppelsalz: $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2$.

$p = 11{,}14$, $d = 1{,}078$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +3{,}41°$. (*Fischer*, *Fay*, B. 28, 1982.)

l-**Idonsäure**.

Doppelsalz: $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2$.

$p = 10{,}562$, $d = 1{,}076$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -3{,}25°$. (*Fischer*, *Fay*, B. 28, 1977.)

Rhamnohexonsäure (Isodulcitcarbonsäure), $CH_3.(CH.OH)_5.COOH = C_7H_{14}O_7$.

Anhydrid, $C_7H_{12}O_6$. Krystalle. Schmelzpunkt 168°.

Wasser $c = 10{,}034$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +83{,}8°$.

Zeigt keine Multirotation. (*Fischer*, *Piloty*, B. 23, 3104.)

l-**Trioxyglutarsäure**, $C_5H_8O_7$.

Durch Oxydation von Arabinose mit Salpetersäure. Mikroskopische Blättchen. Schmelzpunkt 127°.

Wasser $p = 9{,}59$, $d = 1{,}0441$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -22{,}7°$.

Nach 24 Stunden war die Drehung unverändert. (*Fischer*, B. **24**, 1836, 2686.)

Kaliumsalz, $K_2 . C_5H_6O_7$. Monokline Tafeln oder Prismen.

1. Aus Rhamnose:

Wasser . . .	$p = 10{,}863$,	$d_4^{20} = 1{,}0685$,	$t = 16^0$,	$[\alpha]_D = +9{,}35^0$
„ . . .	„ = 9,192,	„ = 1,0569,	„ = 13°,	„ = 9,50
„ . . .	„ = 29,498,	„ = 1,1935,	„ = 14°,	„ = 9,58.

2. Aus Arabinose:

Wasser . . .	$p = 3{,}0741$,	„ = 1,0186,	„ = 19°,	„ = + 9,13°.

(*Will*, *Peters*, B. **22**, 1697.)

Glucuronsäure, $COOH(CH.OH)_4.CHO = C_6H_{10}O_7$.

Kaliumsalz, $K.C_6H_9O_7$ (bei 100°), Nadeln.

Wasser	$p = 3{,}85$,	$t = 18^0$,	$[\alpha]_D = +21{,}25^0$
„	„ = 1,925	„ = 18°,	„ = 21,82.

Mit der Verdünnung nimmt die specifische Drehung zu. Das Kaliumsalz dreht ebenso stark wie die in ihm enthaltene Menge Anhydrid.

Anhydrid. Aus Euxanthinsäure. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 175 bis 178° (unter Zersetzung).

Wasser . . .	$p = 14{,}14$,	$d^{18} = 1{,}06201$,	$[\alpha]_D^{18} = +19{,}15^0$
„ . . .	„ = 9,575,	„ = 1,04125,	„ = 19,26
„ . . .	„ = 7,719,	„ = 1,03307,	„ = 19,35
„ . . .	„ = 7,07,		„ = 20,06
„ . . .	„ = 4,787,		„ = 19,22
„ . . .	„ = 3,86,		„ = 19,89
„ . . .	„ = 3,54,		„ = 20,93
„ . . .	„ = 2,39,		„ = 21,80
„ . . .	„ = 1,93,		„ = 21,66.

Einfluss der Temperatur:

		$[\alpha]_D$ bei			
Wasser . . .	p	5°	18°	28°	34°
„ . . .	14,14	+ 17,61°	+ 19,15°	+ 20,83°	+ 21,00°
„ . . .	9,575	17,63	19,26	20,37	21,10
„ . . .	7,719	17,72	19,35	20,47	21,27

(*Thierfelder*, Zeitschr. f. physiol. Chem. **11**, 388.)

Wasser, $c = 3$, $t = 21^0$, $[\alpha]_D = 19{,}4^0$. (*Külz*, Zeitschr. f. Biol. **22**, 478.)

Oxygluconsäure, $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$. Syrup.

Wasser, $p = 2$, $[\alpha]_D = -14{,}5^0$. (*Boutroux*, Ann. chim. phys. [6] **21**, 565.)

Saccharonsäure, $COOH.C.OH.CH_3(CH.OH)_2.COOH = C_6H_{10}O_7$.

Anhydrid (Saccharon), $C_6H_8O_6 + H_2O$. Entsteht bei der Oxydation von Saccharin mit Salpetersäure. Trikline Tafeln. Schmelzpunkt 156°.

Wasser . . . $p = 12{,}41$, $d = 1{,}0451$, $t = 18^0$, $[\alpha]_D = -6{,}1^0$.

(*Kiliani*, B. **15**, 2959.)

13. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

Lävulosecarbonsäure, $CH_2(OH).C(OH.COOH)(CH.OH)_3CH_2OH = C_7H_{14}O_8$.

Anhydrid. Tafeln oder Prismen, $C_7H_{12}O_7$. Erweicht bei 126°, Schmelzpunkt 130°.

Dreht in etwa 6 proc. wässeriger Lösung stark nach rechts. (*Kiliani*, B. **19**, 1915.)

α-Glucoheptonsäure (Dextrosecarbonsäure), $CH_2OH.(CH.OH)_5.COOH = C_7H_{14}O_8$.

Anhydrid, $C_7H_{12}O_7$. Rhombische Krystalle.

Wasser . . . $p = 3{,}3817$, $d = 1{,}0144$, $t = 17{,}5°$, $[\alpha]_D = -55{,}3°$.

(*Kiliani*, B. **19**, 770.)

β-Glucoheptonsäure.

Anhydrid, $C_7H_{12}O_7$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 151 bis 152° (uncorr.).

Wasser $p = 10{,}049$, $d = 1{,}0372$, $t = 20°$. Multirotirend.
Nach 20 Minuten $[\alpha]_D = -79{,}1°$
„ 24 Stunden constant . . . „ $= -67{,}7$.

Die Birotation wird hier nicht, wie bei anderen Lactonen, durch Umlagerung in Säure veranlasst, denn die Lösung reagirte zu Ende des Versuches ganz neutral. (*Fischer*, L. A. **270**, 84.)

d-Galactosecarbonsäure, $CH_2OH(CHOH)_5.COOH$. Nädelchen. Schmelzp. 145°.

Das Drehungsvermögen von wässeriger Galactoselösung, zu welcher überschüssige Cyanwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur gesetzt wurde, nimmt ab und wird schliesslich = 0. Es entsteht das Amid der Galactosecarbonsäure, welches schon beim Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Die Säure ist in 5 proc. wässeriger Lösung ($l = 2$ dm) inactiv. (*Maquenne*, C. r. **106**, 286.)

Barytsalz, $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$. Aus dem Amid durch Kochen mit Barytwasser.

Wasser . . . $c = 12{,}01$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = 5{,}50°$.

d-Mannoheptonsäure (Mannosecarbonsäure), $CH_2OH.(CH.OH)_5.COOH$. Schmelzpunkt 175°. Dreht in wässeriger Lösung schwach nach links.

Anhydrid, $C_7H_{12}O_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 148 bis 150°.

Wasser . . . $c = 10{,}009$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -74{,}23°$.

Später schwache Abnahme. (*Fischer*, *Passmore*, B. **23**, 2226.)

l-Mannoheptonsäure.

Anhydrid, $C_7H_{12}O_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 153 bis 155°. Aus l-Mannose durch Cyanwasserstoffanlagerung und Verseifung.

Wasser $p = 5{,}27$, $d_4^{20} = 1{,}02$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +75{,}15^0$.
(*Smith*, L. A. **272**, 183.)

Rhamnoheptonsäure, $CH_3(CHOH)_6.COOH$. Aus Rhamnohexose durch Cyanwasserstoffsäure.

Anhydrid, $C_8H_{14}O_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 160°.

Wasser . . . $c = 10{,}036$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +55{,}6^0$.

Nach sechs Stunden war das Drehungsvermögen noch unverändert. (*Fischer*, *Piloty*, B. **23**, 3106.)

Zuckersäuren, $COOH.(CH.OH)_4.COOH = C_6H_{10}O_8$.

d-Zuckersäure.

Anhydrid, Lacton, $C_6H_8O_7$. Nadeln. Schmelzpunkt 130 bis 132°.

Die von *Clerget* (C. r. **53**, 343) beobachtete Rechtsdrehung wird von *Sohst* und *Tollens* (L. A. **245**, 9) bestätigt. Die Letzteren fanden, dass wässerige Anhydridlösungen die Erscheinung der Mehrdrehung zeigen; scheidet man jedoch die Zuckersäure in ihren Salzlösungen durch Zusatz von Säuren ab, so tritt Wenigerdrehung auf. In beiden Fällen gelangt man zu einem constanten Werthe (ca. 22,5°), welcher einerseits durch allmälige Abnahme, andererseits durch allmälige Zunahme der Rotation erhalten wird. Siehe §. 75, S. 245.

Die Beobachtungen von *Sohst* und *Tollens* über die mit der Zeit fortschreitende Aenderung der specifischen Drehung der Zuckersäure, sowie des Lactons sind bereits S. 247 mitgetheilt.

Saures Ammoniumsalz, $NH_4.C_6H_9O_8$.

Wasser $c = 20{,}029$, $[\alpha]_D = +5{,}84^0$.

Multirotation konnte nicht festgestellt werden. (*Sohst* u. *Tollens*, L. A. **245**, 15.)

Die specifische Rotation der l-Zuckersäure ist noch nicht bestimmt. Ihr krystallinisches Kaliumsalz, $KC_6H_9O_8$ dreht schwach nach links. (*Fischer*, B. **23**, 2621.)

Isozuckersäure. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 185°.

Wasser . . . $p = 4{,}266$, $d_4^{20} = 1{,}01689$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +46{,}12^0$.

Selbst durch dreistündiges Erhitzen der wässerigen Lösung auf 200 bis 220° wird die specifische Drehung in keiner Weise beeinflusst. (*Tiemann*, *Haarmann*, B. **19**, 1260.)

Wasser, $p = 4{,}7$ nach dem Erhitzen, $[\alpha]_D = +48{,}93^0$. (*Tiemann*, B. **27**, 137.)

Isozuckersäurediäthylester, $(C_2H_5)_2C_6H_8O_8$. Krystalle. Schmelzpunkt 73°, Siedepunkt 250°.

Wasser $c = 5$, $[\alpha]_D = +35{,}5^0$. (*Tiemann* und *Haarmann*.)

Isozuckersäurediamid, $C_6H_6O_5(NH_2)_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 226°.

Wasser $c = 5$, $[\alpha]_D = +7,16°$. (*Tiemann* und *Haarmann.*)

Norisozuckersäure, $(C_6H_{10}O_8)$. Calciumsalz ($p = 5$) und HCl. Nach dem Erhitzen:

$[\alpha]_D = +51,73°$. (*Tiemann*, B. 27, 137.)

d-**Mannozuckersäure.**

Anhydrid, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 180 bis 190°. In frisch bereiteter wässeriger Lösung.

$p = 3,432$, $d = 1,0176$, $t = 23°$ ist $[\alpha]_D = +201,8°$. (*Fischer*, B. 24, 539).

Schleimsäure, $(CHOH)_4(COOH)_2$. Krystalle. Schmelzp. 213°. Dieselbe ist durch den symmetrischen Bau ihres Molecüls inactiv; die bisher beobachteten Drehungen sind auf Verunreinigungen zurückzuführen. (*Fischer*, *Hertz*, B. 25, 1247.) Daher schlugen auch die Versuche von *Ruhemann* und *Dufton* (J. chem. Soc. 59, 750), die Schleimsäure durch Chinin, Cinchonin oder Strychnin in zwei active Componenten zu zerlegen, fehl.

Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$. Mikroskopische Blättchen. Schmelzpunkt 158° (unter Zersetzung).

Frisch bereitete wässerige Lösung, $p = 3,84$, $d = 1,0172$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +29,4°$ ca. Beim Kochen der Lösung verringert sich in Folge von Lactonbildung das Drehungsvermögen. (*Fischer*, B. 24, 3622.)

14. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

α-**Glucooctonsäure**, $CH_2OH(CH.OH)_6.COOH = C_8H_{16}O_9$.

Anhydrid. Aus α-Glycoheptose, $C_8H_{14}O_8$. Schmelzpunkt 145 bis 147° (uncorr.).

Wasser, $p = 10,405$, $d = 1,0417$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +45,9°$. (*Fischer*, L. A. 270, 92.)

β-**Glucooctonsäure.**

Anhydrid. Als Nebenproduct bei der Darstellung der α-Säure gewonnen. Krystalle. Schmelzpunkt 186 bis 188° (uncorr.).

Wasser $p = 11,399$, $d = 1,042$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +23,6°$.

Die Drehung war nach 12 Stunden unverändert. (*Fischer*, L. A. 270, 100.)

d-**Mannooctonsäure**, $C_8H_{16}O_9$.

Anhydrid, $C_8H_{14}O_8$. Aus Mannoheptose. Krystalle. Schmelzpunkt 167 bis 170°.

Wasser . . . $p = 9,8534$, $d_4^{20} = 1,0394$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = -43,58°$. (*Fischer*, *Passmore*, B. 23, 2233.)

Rhamnooctonsäure, $CH_3(CH.OH)_7.COOH = C_9H_{18}O_9$.

Anhydrid, $C_9H_{16}O_8$. Aus Rhamnoheptose. Nadeln. Schmelzpunkt 171 bis 172°.

Wasser . . . $p = 4{,}762$, $d = 1{,}0163$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -50{,}8^0$.
(*Fischer*, *Piloty*, B. 23, 3109.)

Galaoctonsäure, Lacton, $C_8H_{14}O_8$. Schmelzpunkt 220 bis 223°.
$p = 4{,}26$, $d = 1{,}017$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +64{,}0^0$.
(*Fischer*, L. A. 288, 149.)

α-Pentoxypimelinsäure, $COOH(CH.OH)_5.COOH = C_7H_{12}O_9$. Aus α-Glucoheptonsäure.

Das Anhydrid, $C_7H_{10}O_8$, ist in 10proc. wässeriger Lösung inactiv. (*Fischer*, L. A. 270, 90.)

β-Pentoxypimelinsäure. Aus β-Glucoheptonsäure.

Anhydrid, $C_7H_{10}O_8$. Krystalle. Schmelzpunkt ca. 177°.

Wasser, $p = 9{,}972$, $d = 1{,}0433$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +68{,}5^0$. (*Fischer*, a. a. O.)

Gerbsäure, Tannin, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$.

Wasser $p = 1$, $t = 20^0$, α_D (für 2 dm) $= +1{,}50^0$ (?).
(*Günther*, Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 5, 297, 1895.)

15. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

α-Glucononpremiumsäure, $C_9H_{18}O_{10}$. Aus α-Glucooctose.

Anhydrid, $C_9H_{16}O_9$. Nicht krystallinisch erhalten.

Wasser, $c =$ ca. 10, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +33^0$. (*Fischer*, L. A. 270, 102.)

d-Mannonononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$. Aus Mannooctose.

Anhydrid, $C_9H_{16}O_9$. Krystalle. Schmelzpunkt 175 bis 177°.

Wasser, $c = 10{,}002$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -41{,}0^0$. (*Fischer*, *Passmore*, B. 23, 2236.)

16. Oxyaldehyde, Aldosen, Aldehydzucker.

Arabinose, $CHO.(CH.OH)_3.CH_2OH = C_5H_{10}O_5$.

d-Arabinose. Durch Abbau aus *d*-Glucose erhalten. Rhombische Krystalle.

Wasser . . . $p = 10{,}11$, $d^{20} = 1{,}0402$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -104{,}1^0$.

Verbindung der *d*-Arabinose mit Acetamid, $CH_2OH.(CHOH)_3CH(NH.C_2H_3O)_2$. Feine weisse Nadeln. Schmelzp. 187°.

Wasser, $p = 10{,}03$, $d^{20} = 1{,}0455$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -9{,}5^0$. (*Wohl*, B. 26, 740.)

l-Arabinose. Aus Kirschgummi, ausgelaugten Rübenschnitzeln, Biertrebern, Weizenkleie, Gummi arabicum, Traganthgummi, Quittenschleim, Geddaschleim u. s. w. Glänzende trimetrische Prismen. (*O'Sullivan*, J. chem. Soc. 45, 41.) Schmelzpunkt 160° (*Scheibler*, B. 1, 108; *v. Lippmann*, B. 17, 2239); 152 bis 153° (*Frankland*, *Mac Gregor*, J. chem. Soc. 61, 737); 158 bis 160° (*Conrad*, *Guthzeit*, B. 18, 2907).

Wasser . . $c = 10$, $t = 5^0$, $[\alpha]_D = +104{,}4^0$.
(*Bauer*, B. **22**, Ref. 835.)

„ . . „ $= 10$, „ $= 18$, „ $= +104{,}4^0$.
(*Scheibler*, B. **17**, 1731.)

„ . . „ $= 10{,}369$, „ $= 20$, „ $= +105{,}4^0$, $[\alpha]_j = +118^0$.
(*v. Lippmann*, B. **17**, 2239.)

„ . . „ $= 8{,}740$, „ $= +105{,}1^0$.
(*Kiliani*, B. **19**, 3031.)

„ . . „ $= 9{,}730$, „ $= 20$, „ $= +104{,}55^0$.
(*Parcus*, *Tollens*, L. A. **257**, 173.)

„ . . „ $= 10{,}201$, „ $= 20$, $[\alpha]_D = +104{,}64^0$.
(*Parcus*, *Tollens*, L. A. **257**, 173.)

„ . . „ $= 9{,}016$, „ $= 20$, $[\alpha]_D = +103{,}87^0$.
(*Allen*, *Tollens*, L. A. **260**, 300.)

l-Arabinose zeigt die Erscheinung der Multirotation. Die anfängliche Drehung beträgt für $c = 9{,}73$ etwa 157^0. (*Parcus* und *Tollens*, L. A. **257**, 174.) Siehe §. 72, S. 231. Ammoniak hebt sofort die Multirotation auf. (*Schulze*, *Tollens*, L. A. **271**, 49.) Mit steigender Temperatur nimmt die Drehung ab. Es ist z. B.:

$$[\alpha]_D^{13} = +106{,}0^0, \quad [\alpha]_D^{20} = +104{,}5^0.$$ (*Parcus*, *Tollens*.)

Arabinosazon, $C_5H_8O_3(N.NHC_6H_5)_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 157 bis 158^0 (*Scheibler*), 159^0 (*Allen* und *Tollens*).

Alkohol, 95proc. . . . $c = 3{,}40$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +18{,}90^0$.

Die Drehung verschwindet allmälig (*Allen* und *Tollens*, L. A. **260**, 300), cf. *Fischer*, B. **23**, 385, Anm.

i-Arabinose. Eine wässerige Lösung, welche je 10 Procent der activen Componenten enthielt, drehte im 1 dm-Rohr nach 15 Minuten 4^0 nach rechts, nach einer Stunde $+0{,}2^0$ und war nach zwei Stunden inactiv. *Wohl* (B. **26**, 740) führt diese Erscheinung auf die Birotation der *l*-Arabinose zurück.

Xylose, $CH_2OH(CHOH)_3CHO = C_6H_{10}O_5$. Weisse Nadeln oder orthorhombische Prismen. Schmelzpunkt 144 bis 145^0.

Wasser . . . $c = 10{,}664$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +19{,}31^0$ } (*Parcus*, *Tollens*,
„ . . . „ $= 11{,}070$, „ $= 20$, „ $= +19{,}22$ } L. A. **257**, 175.)
„ . . . „ $= 10{,}108$, „ $= 22$, „ $= +19{,}39$.
„ . . . $p = 9{,}940$, $d_4^{20} = 1{,}0359$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +18{,}99^0$.
(Mittel aus ca. 50 Ablesungen.) (*Wheeler*, *Tollens*, L. A. **254**, 310.)

Die Einwirkung der Concentration auf das specifische Drehungsvermögen wässeriger Xyloselösungen untersuchten *Schulze* und *Tollens* (L. A. **271**, 40).

Alle Lösungen wurden nach 20- bis 24stündigem Stehen untersucht, die 61proc. nach $^1/_4$ Stunde.

p	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
3,115	1,00977	+ 18,425°
5,376	1,01814	18,547
9,706	1,03481	18,773
21,744	1,08299	19,610
34,355	1,13750	20,495
46,395	1,19266	21,429
56,229	1,24205	22,681
61,747	1,27258	23,702

Hieraus berechnet sich für die Temperatur 20°:

I. c = 3 bis 34, $[\alpha]_D = 18{,}095 + 0{,}06986\, p$,
II. „ = 34 „ 61, „ $= 23{,}089 - 0{,}1827\, p + 0{,}00312\, p^2$.

Die Temperatur hat zwischen 15 bis 20° keinen grossen Einfluss auf die Rotation, über 20° tritt jedoch eine für genauere Untersuchungen ins Gewicht fallende Veränderung ein.

Wasser $p = 10{,}0829$, $d_4^{20} = 1{,}0362$.

t	$[\alpha]_D$
15°	+ 18,898°
20	18,909
25	19,248
30	19,628

Die Xylose besitzt Multirotation, siehe §. 72, S. 232.

Beobachtungen von *Wheeler* und *Tollens* (L. A. **254**, 311) gaben:

Wasser	c = 10,236,	t = 20°,	nach 5 Minuten	$[\alpha]_D$ = + 85,86°
„	„ = 10,236,	„ = 20,	„ 10 „	„ = + 70,14
„	„ = 10,236,	„ = 20,	„ 16 Stunden constant	„ = + 18,59.

Parcus und *Tollens* (L. A. **257**, 175) fanden die Anfangsdrehung niedriger.

Wasser	c = 10,664,	t = 20°,	nach 5½ Minuten	$[\alpha]_D$ = + 77,87°
		constant	„ 24 Stunden	„ = + 19,31
„	„ = 11,070,	t = 20°,	„ 4½ Minuten	„ = + 78,61
		constant	„ 24 Stunden	„ = + 19,22.

Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D$ zwei Minuten nach der Lösung = circa 91°
„ „ „ „ im Augenblick „ „ = über 100.

Ammoniaklösung von ca. 0,1 Proc. bringt sofort die Enddrehung hervor. Ist dagegen mehr wie 0,1 Proc. Ammoniak vorhanden, so wird das Drehungsvermögen bedeutend vermindert. Siehe §. 73, S. 240. (*Schulze*, *Tollens*, L. A. **271**, 49.)

Xylosazon, $C_5H_8O_3(N_2H.C_6H_5)_2$. Seidenglänzende, hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 159 bis 160°.

Alkohol, 95 proc. $p = 2{,}815$, $d = 0{,}85$, $[\alpha]_D = -43{,}36°$.

Die Flüssigkeit zeigte nach mehr als einer Woche noch annähernd dieselbe Linksdrehung. (*Allen*, *Tollens*, A. **260**, 295.)

Fucose, $CH_3.(CHOH)_4CHO = C_6H_{12}O_5$. Aus Seetang. Krystalle. Schmelzpunkt 116 bis 140°.

Wasser, $c = 9{,}1375$ (bei 65° getrocknet), $t = 20°$, $[\alpha]_D = -75{,}96°$.

Die Fucose zeigt starke Multirotation. Eine mit Aluminiumhydroxyd geklärte wässerige Lösung gab folgende Drehungsabnahme:

$c = 6{,}9155$, $t = 20°$,	nach	11	Minuten $[\alpha]_D$	$= -111{,}8°$
	„	14	„ „	= 106,8
	„	21	„ „	= 97,8
	„	31	„ „	= 90,0
	„	71	„ „	= 79,0
	„	101	„ „	= 77,8
	„	146	„ „	= 76,8
	am folgenden Tage constant			= — 77,0°.

(*Günther*, *Tollens*, L. A. **271**, 86.)

Rhamnose (Isodulcit, Rhamnodulcit), $CH_3.(CHOH)_4CHO + H_2O = C_6H_{12}O_5 + H_2O$.

Gewöhnliche Rhamnose. Monokline Krystalle. Schmelzp. 93 bis 94°. (Ueber die drei Modificationen der Substanz siehe §. 72, S. 234.) Die folgenden Zahlen gelten für die constant gewordene Drehung und das Hydrat:

Aus Quercitrin, Wasser . . . $c = 18{,}076$, $t = 17°$, $[\alpha]_D = +8{,}04°$.
(*Berend*, B. **11**, 1354.)

„ Xanthorhamnin, Wasser . „ = 26,04, „ = 17°, $[\alpha]_D = +8{,}07°$.
(*Liebermann*, *Hörmann*, B. **11**, 956; *Will*, B. **20**, 1186.)

„ „ Wasser . $c = 12{,}390$, $t = 18°$, $[\alpha]_D = +8{,}83°$.
(*Stohmann*, *Langbein*, J. pr. Ch. [2] **45**, 308.)

„ Naringenin (Citrus decumana), Wasser „ = 25,166, $t = 17°$, $[\alpha]_D = +8{,}2°$.
(*Will*, B. **20**, 294.)

Einfluss der Concentration:

$c =$	5	9	18	22	40
$[\alpha]_D =$	$+8{,}48°$,	$+8{,}52°$,	$+8{,}50°$,	$+8{,}51°$,	$+8{,}65°$.

Die Drehung wird also von der Concentration fast gar nicht beeinflusst. Mit Erhöhung der Temperatur sinkt die Drehung und umgekehrt. Für $t = 6$ bis 20° gilt die Formel:

$[\alpha]_D = 9{,}18° - 0{,}035\,t$. (*Schnelle*, *Tollens*, L. A. **271**, 62.)

Die Rhamnose besitzt Multirotation. (Siehe §. 72, S. 234.) Die frisch dargestellte Lösung zeigt Linksdrehung und wird allmälig rechtsdrehend.

Wasser . . . $p = 10$, $d_4^{20} = 1{,}0236$, $t = 20^0$.

Nach 1 Minute	$[\alpha]_D$	$= -5{,}6^0$
„ 8 Minuten	„	$= \quad 0{,}0$
Constant nach 1 Stunde	„	$= +8{,}3$.

(*Jacobi*, L. A. 272, 175.)

Wasser $c = 10$, $t = 19{,}5$ bis $20{,}5^0$.

Nach $5^1/_2$ Minuten	$[\alpha]_D$	$= -3{,}11^0$
„ $9^1/_2$ „	„	$= \quad 0{,}0$
Constant nach 57 Minuten . .	„	$= +8{,}56$.

In einer anderen Versuchsreihe betrug die Anfangsdrehung $-4{,}5^0$. (*Schnelle* und *Tollens*, a. a. O.)

Die Drehungsverminderung findet regelmässig mit allmälig abnehmender Schnelligkeit statt. (*Parcus*, *Tollens*, L. A. 257, 160.)

Wird Rhamnose bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigt sie sofort die Enddrehung. (*Jacobi*.)

Ein geringer Zusatz von Ammoniak hebt die Multirotation auf:

Wasser, $c = 10{,}052$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D$ nach 20 Stunden $= +7{,}86^0$

„ mit 0,1 Proc. Ammoniak „ $= 20$, „ „ 7 Minuten $= +7{,}95$.

(*Schulze*, *Tollens*, L. A. 271, 49.)

Weitere Beobachtungen über die Rhamnose siehe *Gernez* (C. r. 121, 1150) und *Tanret* (C. r. 122, 86).

Ueber die Drehung der Rhamnose in alkoholischen Lösungen siehe §. 64, S. 209.

Wasserfreie, amorphe Rhamnose, Isodulcitan, $C_6H_{12}O_5$.

Wasser . . . $p = 9{,}238$, $d = 1{,}0281$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +8{,}7^0$.

Diese besitzt in wässeriger Lösung keine Multirotation. (*Jacobi*.)

Wasser . . .	$p = 27{,}982$,	$d_4^{20} = 1{,}1002$,	$t = 20^0$,	$[\alpha]_D = +\ 6{,}36^0$
„ . . .	„ $= 21{,}519$,	„ $= 1{,}0765$,	„ $= 20$,	„ $= +\ 9{,}43$
„ . . .	„ $= 14{,}419$,	„ $= 1{,}0507$,	„ $= 20$,	„ $= +\ 9{,}34$
Methylalkohol (97,94 Proc.),	$p = 19{,}06$,	$d_4^{20} = 0{,}8842$,		„ $= -10{,}59$.

In alkoholischen Lösungen kann die Drehung sowohl + wie — sein, je nach dem Wassergehalte des Alkohols und der Concentration. *Raÿman* und *Kruis* (Bull. [2] 48, 635) erhielten folgende Zahlen:

Aethylalkohol (5,31 Proc.),	$p = 17{,}579$,	$d_4^{20} = 1{,}0534$,	$[\alpha]_D = +\ 8{,}96^0$
„ (10,91 „)	16,694	1,0432	+ 8,18
„ (29,84 „)	17,690	1,0170	+ 4,14
„ (43,57 „)	18,621	0,9960	+ 3,28
„ (38,27 „)	11,177	0,9767	+ 2,35
„ (66,09 „)	12,669	0,9482	+ 0,84
„ (94,00 „)	10,445	0,8502	— 9,23
„ (96,11 „)	7,028	0,8292	— 10,04
„ (97,36 „)	4,875	0,8159	— 10,69
„ (99,33 „)	6,368	0,8176	— 10,65.

Rhamnoseoxim, $C_6H_{12}O_4:NOH$. Krystalle. Schmelzpunkt 127 bis 128°. Zeigt Multirotation. Siehe §. 72, S. 235.

Rhamnosephenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4.(N_2H.C_6H_5)$. Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 159°. Unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und schnell abgekühlt:

$p = 1{,}011$, $d_4^{20} = 1{,}0091$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +54{,}3°$. (*Fischer*, *Tafel*, B. **20**, 2574.)

Zeigt keine Birotation. Die Schnelligkeit der Hydrazonbildung kann man polarimetrisch verfolgen. (*Jacobi*, L. A. **272**, 174.)

Galactose (Lactoglycose), $CH_2.OH.(CH.OH)_4.CHO$.

d-Galactose. Tritt in drei Modificationen auf. Siehe §. 72, S. 233.

Gewöhnliche Galactose. Krystallkörner. Schmelzpunkt 168° (*v. Lippmann*, B. **18**, 3335), 161 bis 162° (*Müntz*, J. 1882, S. 1125), 162° (*Schulze*, *Steiger*, Land. Vers. Stat. **36**, 423).

Für die constant drehende Form wurde gefunden:

Wasser, $c = 10$ bis 15°, $[\alpha]_D + 81{,}4$ bis 81,7°. (*Kent*, *Tollens*, B. **17**, 668.)
„ $p = 10$, $d^{18} = 1{,}0385$, $t = 18°$, $[\alpha]_D = +81{,}2°$. (*Scheibler*, B. **17**, 1731.)
„ $c = 9{,}973$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = +81{,}01°$. (*Steiger*, Z. physiol. Ch. **11**, 373.)
„ $p = 10{,}182$, $d_4^{20} = 1{,}0395$, $t = 20{,}5°$, $[\alpha]_D = +80{,}5°$. (*Tollens*, *Stone*, B. **21**, 1573.)
„ $p = 10$, $d^{20} = 1{,}0379$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +81{,}5°$, $[\alpha]_j = +92{,}0°$. (*v. Lippmann*, B. **17**, 2239.)

Aus β-Galactan:

Wasser . . . $c = 10{,}078$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = +81{,}54°$. (*Schulze*, *Steiger*, Land. Vers. Stat. **36**, 423.)

Für die Abhängigkeit der specifischen Rotation wässeriger Lösungen von deren Procentgehalt und Temperatur hat *Meissl* (J. pr. Ch. [2] **22**, 97) gefunden:

$$[\alpha]_D^t = 83{,}883 + 0{,}0785\,p - 0{,}209\,t,$$

welche Formel für $p = 5$ bis 35 und $t = 10$ bis 30° gilt.

Rindell (Scheibler's N. Z. Rbz.-Ind. 4, 170) giebt den Ausdruck:

$$[\alpha]_D^t = 83{,}037 + 0{,}199\,p - (0{,}276 - 0{,}0025\,p)\,t,$$

geltend für $p = 11$ bis 20 und $t = 4$ bis 40°.

Die beiden Formeln führen zu folgenden specifischen Drehungen:

$p =$		10			15			20		
$t =$		10°	20°	30°	10°	20°	30°	10°	20°	30°
$[\alpha]_D$	*Meissl*	82,58	80,49	78,40	82,97	80,88	78,79	83,36	81,27	79,18
	Rindell	82,52	80,01	77,50	83,64	81,25	78,87	84,76	82,50	80,24

Die Galactose besitzt Multirotation. Für die Anfangsdrehung fand *Meissl* 130 bis 140°, *v. Lippmann* 134,5°, *Koch* (Pharm. Ztg. f. Russl. 1886) 132,5, 133,8, 137,4°. *Parcus* u. *Tollens* (L. A. **257**, 168) geben folgende Beobachtungsreihen:

$c = 11{,}0810$, $t = 20^0$

Zeit nach der Lösung	$[\alpha]_D$
7 Minuten	117,23°
8 „	116,14
10 „	114,27
20 „	107,71
30 „	102,87
40 „	98,81
50 „	95,88
1 Stunde	93,35
2 Stunden	83,99
4 „	81,02
5 „	80,55
6 „ }	
7 „ }	80,39
24 „ }	

$c = 10{,}2045$, $t = 20^0$

Zeit nach der Lösung	$[\alpha]_D$
7 Minuten	117,48°
8 „	116,47
10 „	114,43
20 „	107,31
30 „	102,40
40 „	98,33
50 „	94,26
1 Stunde	91,72
2 Stunden	83,58
3 „	81,37
7 „ }	80,27
24 „ }	

Aus der hieraus construirten Curve ergiebt sich

$[\alpha]_D$ nach 2 Minuten = etwa 122°
„ im Augenblicke der Lösung . . = „ 127.

0,1 Proc. Ammoniak hebt die Multirotation auf. (*Schulze*, *Tollens*, L. A. **271**, 49.)

d-Galactoseoxim, $C_6H_{12}O_5:NOH$. Krystalle. Schmelzpunkt 175 bis 176°. Zeigt Multirotation.

Wasser . . . $p = 5{,}1056$, $d_4^{20} = 1{,}017$, $t = 20^0$.
Nach etwa 10 Minuten $[\alpha]_D = +20{,}6^0$
„ 20 Stunden constant . . . „ $= +14{,}75$.

Wegen der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser konnten nur Lösungen bis zu 5 Proc. untersucht werden. (*Jacobi*, B. **24**, 698.)

d-Galactosephenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5:N_2H.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 158°.

In Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und rasch abgekühlt:

$p = 1{,}980$, $d_4^{20} = 1{,}0065$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -21{,}6^0$.

Multirotation konnte nicht beobachtet werden. (*Jacobi*, L. A. **272**, 173.) Vergl. auch *Fischer* und *Tafel* (B. **20**, 2568).

d-Galactoseanilid, $C_6H_{11}O_5.NH.C_6H_5$. Trikline Krystalle. Schmelzpunkt ca. 147°.

Aethylalkohol (90 Vol.-Proc.):

$p = 2{,}289$, $d_4^{20} = 0{,}8366$, $t = 20$ bis 23^0, $[\alpha]_D = -31{,}33^0$
„ $= 2{,}099$, „ $= 0{,}8334$, „ $= 20$ „ 23, „ $= -31{,}44$.

Methylalkohol ($d_4^{20} = 0{,}7907$):

$p = 1{,}699$, $d_4^{20} = 0{,}7997$, $t = 20$ bis 23^0, $[\alpha]_D = -33{,}12^0$.

d-Galactose-*p*-toluid, $C_6H_{11}O_5.HN(CH_3).C_6H_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 139°.

Methylalkohol (s. o.):

$p = 0{,}6167$, $d_4^{20} = 0{,}7952$, $t = 20$ bis 23^0, $[\alpha]_D = -33{,}99^0$.

Aethylalkohol (50 Proc.):

$p = 0{,}9832$, $d_4^{20} = 0{,}9316$, $t = 20$ bis 23^0, $[\alpha]_D = -10{,}91^0$.
(*Sorokin*, J. pr. Ch. [2] **37**, 295 u. 309.)

d-Galactosepentacetat, $C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5$. Glänzende rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 142°. Rechtsdrehend. (*Fudakowsky*, B. **11**, 1071.)

l-Galactose. Bei der Gährung von *i*-Galactose durch Bierhefe. Krystalle. Schmelzpunkt 162 bis 163° (uncorr.). Zeigt Multirotation.

Wasser . . . $c = 10$, $[\alpha]_D$ nach 8 Minuten $= -120^0$
„ constant $= -73{,}6$.

Diese Werthe können nur als Näherungswerthe gelten, da das verwendete Product nicht genügend rein war. (*Fischer*, *Hertz*, B. **25**, 1247.)

Sorbin (Sorbinose, Sorbose), $CH_2OH.(CH.OH)_3.CO.CH_2OH$. Rhombische Krystalle.

Wasser . . . $c = 23$, $[\alpha]_j = -46{,}9^0$. (*Berthelot*, Ann. chim. phys. [3] 35, 222.)
„ . . . $c = 9{,}957$, $[\alpha]_D = -43{,}4^0$. (*Wehmer*, *Tollens*, L. A. **243**, 320.)

Zeigt keine Birotation.

Glucose (Glycose).

d-Glucose (Dextrose, Traubenzucker, Stärkezucker), $CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + H_2O$. Ueber die drei Modificationen der *d*-Glucose siehe §. 72, S. 231.

Gewöhnliche Glucose. Wasserhaltig: monokline Krystalle; wasserfrei: rhombisch-hemiëdrisch. Die constante specifische Drehung der *d*-Glucose ist von vielen Beobachtern ermittelt worden. Als die sichersten Bestimmungen sowohl in Bezug auf Reinheit der Substanz, als Genauigkeit der Messung sind diejenigen von *Tollens* (B. **9**, 487, 1531; **17**, 2234) anzusehen, und zwar haben dieselben ergeben, dass die specifische Drehung mit steigendem Glucosegehalte, *p*, der Lösung in nicht unbeträchtlichem Grade zunimmt. Die Vermehrung lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken (B. **17**, 2238), welche von den verdünntesten bis zu den concentrirtesten Lösungen Gültigkeit haben.

I. Wasserfreie Glucose, $C_6H_{12}O_6$. $t = 17^0$:

$$[\alpha]_D = 52{,}50 + 0{,}018796\,p + 0{,}00051683\,p^2$$
$$= 59{,}55 - 0{,}12216\,q + 0{,}0005168\,q^2.$$

II. Wasserhaltige Glucose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$:

$$[\alpha]_D = 47{,}73 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2.$$

Hiernach ist beispielsweise die specifische Drehung bei verschiedenem Procentgehalte der Lösungen an wasserfreier Glucose folgende:

p =	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_D$ =	52,61	52,74	52,90	53,08	53,29	53,53°.
p =	35	40	50	60	70	80
$[\alpha]_D$ =	53,79	54,08	54,73	55,49	56,35	51,31°.

Vergleiche dazu *Ost* (B. 24, 1641) und die Erwiderung von *Tollens* (B. 24, 2000).

Die frisch in der Kälte dargestellte Lösung zeigt Birotation. Siehe §. 72, S. 233. Von den vielen über die Drehungsänderung der Glucose angestellten Versuchen genügt es, als die genauesten diejenigen von *Parcus* und *Tollens* (L. A. 257, 164) anzuführen. Dieselben wurden mit einem nach *Soxhlet*'s Vorschrift aus Rohrzucker dargestellten und bei 60 bis 70^0 getrockneten Präparate vorgenommen.

$t = 20^0$, $c = 9{,}0970$		$t = 20^0$, $c = 5{,}5255$	
Zeit nach der Auflösung	$[\alpha]_D$	Zeit nach der Auflösung	$[\alpha]_D$
$5^1/_2$ Minuten	105,16^0	7 Minuten	104,26^0
$6^1/_2$ „	104,59	8 „	103,64
10 „	101,55	9 „	103,01
12 „	100,03	10 „	102,38
14 „	97,94	12 „	101,13
20 „	92,42	13 „	100,50
30 „	83,86	14 „	99,88
50 „	72,26	15 „	98,63
1 Stunde	68,27	25 „	92,35
$1^1/_4$ Stunden	63,33	30 „	88,61
$1^1/_2$ „	59,71	1 Stunde	73,58
6 „ constant . .	52,49	7 Stunden constant . . .	52,60

Die Endrotation tritt sofort ein, wenn Glucose zum Schmelzen erhitzt (*Schmidt*, L. A. 119, 95) oder die Lösung längere Zeit erwärmt wurde (*Hesse*, L. A. 192, 172). Auch ein Zusatz von 0,1 Proc. Ammoniak hebt die Multirotation auf (*Schulze* und *Tollens*, L. A. 271, 49); setzt man mehr Ammoniak hinzu, so wird die specifische Drehung erheblich vermindert.

$c =$ ca. 10, $t = 20^0$:	Sogleich nach der Lösung	$[\alpha]_D$	$= 49{,}82^0$
	Nach 30 Minuten	„	$= 50{,}00$
	„ $1^1/_2$ Stunden	„	$= 49{,}65$
	„ 24 „	„	$= 46{,}36.$

Einfluss inactiver Stoffe auf die Drehung der Glucose.

Přibram (Sitzber. d. Wien. Akad. 97, II, 375) hat die Wirkung folgender Stoffe auf das Rotationsvermögen der Glucose untersucht, wobei stets die nach längerem Stehen der Lösung constant gewordene Drehung in Betracht gezogen wurde.

1. Ammoniumcarbonat.

Lösungen, welche in 100 ccm 16,46 g wasserfreie Glucose und *p* g des Salzes enthielten, gaben

$p =$	0	2	4	6	8	10
$[\alpha]_D^{20} =$	52,83	52,40	52,22	51,36	51,11	50,85^0.

Es findet also eine schwache Abnahme der specifischen Drehung der Glucose statt.

2. Harnstoff.

Die Lösungen enthielten in 100 ccm stets 15,797 g wasserfreie Glucose und *p* g Harnstoff:

p =	0	4	8	12	16
$[\alpha]_D^{20}$ =	52,91	52,84	52,61	52,23	51,95°.

Auch hier zeigt sich eine Verminderung der Rotation, welche aber nur sehr gering ist. — In verdünnten Lösungen hat nach *Neumann Wender* (B. 24, 2200) weder der Harnstoff noch andere Harnbestandtheile Einfluss auf die Drehung der Glucose.

3. Aceton.

In 100 ccm der untersuchten Flüssigkeit waren stets 15,68 g von Birotation befreitem Glucose-Anhydrid, *c* g Aceton und im übrigen Wasser enthalten:

c =	0	4	8	12	16	20	24	40	50
$[\alpha]_D^{20}$ =	52,89	53,29	53,63	53,94	54,23	54,53	54,81	56,19	57,03°.

Somit nimmt die specifische Drehung der Dextrose bei steigendem Gehalte der Lösungen an Aceton in nicht unbeträchtlichem Grade zu.

Alkalien sowie Kalk bewirken allmälige Abnahme der Rotation bis zum schliesslichen Verschwinden derselben, indem Zersetzung der Substanz unter Bildung von saccharinsauren Salzen (linksdrehend), Glucinsäure und humusartigen Körpern stattfindet.

Derivate der *d*-Glucose.

Glucosamin-Chlorhydrat, $CH_2.OH(CH.OH)_3.CH(NH_2).COH.HCl$. Monosymmetrische Krystalle. Aus Hummerschalen.

Wasser . . . $p = 5,158$, $d_4^{20} = 1,01865$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +74,64°$
„ . . . „ $= 2,593$, „ $= 1,00853$, „ $= 20$, „ $= +70,61$.
(*Wegscheider*, B. 19, 52.)

Glucosamin-Bromhydrat, $C_6H_{13}NO_5.HBr$. Monosymmetrische Krystalle.

Wasser . . . $p = 22,555$, $d_4^{20} = 1,1146$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = 59,37°$
„ . . . „ $= 12,505$, „ $= 1,0601$, „ $= 20$, „ $= 59,63$
„ . . . „ $= 5,312$, „ $= 1,0237$, „ $= 20$, „ $= 60,23$.

Die specifische Drehung nimmt also mit steigender Verdünnung zu nach der Formel:

$[\alpha]_D = 55,21 + 0,053\,q$. (*Tiemann, Landolt*, B. 19, 155.)

Glucosoxim, $C_6H_{12}O_5:NOH$. Farblose Prismen. Schmelzpunkt 136 bis 137° (*Jacobi*); 135° (*Wohl*, B. 24, 995). Zeigt Multirotation.

Wasser . . $p = 9,367$, $d = 1,0295$, $t = 20°$
$[\alpha]_D$ nach 15 Minuten $= -5,5$
„ „ 18 Stunden constant . . $= -2,2$
(*Jacobi*, B. 24, 697.)

Glucosetrischwefelsäure, $C_6H_9O_3(HSO_4)_3$.

Wasser . . . $c = 11$, $[\alpha]_D = +43,2°$. (*Claësson*, J. pr. Ch. [2] 20, 26.)

Glucosetetraschwefelsäure-Chlorid, $C_6H_7OCl(HSO_4)_4$. Viereckige Prismen.

Wasser . . . $c = 4{,}4$, $[\alpha]_D = +71{,}8^0$. (*Claësson.*)

Acetochlorhydrose (Glucose-Monochlorhydrin-Tetracetat), $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5 . Cl$.

$[\alpha]_j = +147^0$. (*Colley*, C. r. 70, 401.)

Acetonitrose (Glucose-Tetracetat-Mononitrat), $C_6H_7(C_2H_3O)_4 . NO_3 . O_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 145⁰.

$[\alpha]_j = +159^0$. (*Colley*, C. r. 76, 436.)

Octacetyldiglucose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$.

I. Krystalle. Schmelzpunkt 39 bis 40⁰:

Wasser . . . $t = 16$ bis 17^0, $[\alpha]_D = +54{,}62$. (*Demole*, B. 12, 1936.)

II. Blumenkohlartige Gruppen (aus Aether). Schmelzpunkt 128 bis 133⁰:

Benzol $c = 2{,}415$, $[\alpha]_D = +22{,}50^0$. (*Herzfeld*, L. A. 220, 219.)

Glucosephenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5(N_2H . C_6H_5)$.

Existirt in zwei isomeren Formen; nur die rein weissen Krystalle mit dem Schmelzpunkte 113 bis 115⁰ wurden optisch untersucht. Zeigt starke Multirotation.

$p = 9{,}181$, $d_4^{20} = 1{,}0257$, $t = 20^0$.

$[\alpha]_D$ nach 10 Minuten $= -15{,}3^0$

„ „ 12 bis 15 Stunden constant $= -46{,}9$.

Die Multirotation ist nicht dadurch hervorgerufen, dass die Substanz in die isomere Modification übergegangen ist, denn die aus der Lösung wieder gewonnenen Krystalle schmelzen bei 114⁰. (*Jacobi*, L. A. 272, 171.)

Glucoseanilid, $C_6H_{11}O_5 . HN . C_6H_5$. Strahlenförmige Nadeln. Schmelzpunkt ca. 147⁰.

Methylalkohol ($d_4^{20} = 0{,}7907$):

$p = 5{,}029$, $d_4^{20} = 0{,}8065$, $t = 20$ bis 23^0, $[\alpha]_D = -48{,}32^0$
„ $= 3{,}326$, „ $= 0{,}8055$, „ $= 20$ „ 23, „ $= -49{,}15$.

Aethylalkohol von 90 Vol. Proc. ($d_4^{20} = 0{,}8294$):

$p = 4{,}697$, $d_4^{20} = 0{,}8453$, $t = 20$ bis 23^0, $[\alpha]_D = -44{,}08^0$
„ $= 3{,}269$, „ $= 0{,}8407$, „ $= 20$ „ 23, „ $= -44{,}15$.

(*Sorokin*, J. pr. Ch. [2] 37, 295.)

Glucoseparatoluid, $C_6H_{11}O_5 . HN . (CH_3)C_6H_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 106⁰.

Methylalkohol (s. o.):

$p = 7{,}879$, $d_4^{20} = 0{,}8243$, $t = 22$ bis 26^0, $[\alpha]_D = -43{,}88^0$
„ $= 4{,}082$, „ $= 0{,}8061$, „ $= 22$ „ 26, „ $= -42{,}55$
„ $= 2{,}613$, „ $= 0{,}8007$, „ $= 22$ „ 26, „ $= -38{,}23$.

Aethylalkohol (s. o.):

$p = 6{,}658$, $d_4^{20} = 0{,}8513$, $t = 22$ bis 26^0, $[\alpha]_D = -38{,}80^0$.

(*Sorokin*, J. pr. Ch. [2] 37, 308.)

Glucoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$. Krystalle.

Wasser . . . $p = 4{,}878$, $d^{50} = 1{,}002$, $t = 50^0$, $[\alpha]_D = -29{,}8^0$. (*Fischer*, B. 27, 675.)

l-**Glucose.**

Aus *l*-Gluconsäureanhydrid. Krystalle. Schmelzpunkt 141 bis 143^0.

Wasser . . . $p = 4{,}114$, $d_4^{20} = 1{,}016$, $t = 20^0$
$[\alpha]_D$ nach 7 Minuten $= -94{,}5$
" " 7 Stunden constant $= -51{,}4$. (*Fischer*, B. 23, 2618.)

Mannose (Seminose), $CH_2OH.(CH.OH)_4.CHO$. (*Fischer*, *Hirschberger*, B. 22, 1155.)

d-Mannose.

I. Aus Mannit durch Oxydation. Krystalle.

Wasser $p =$ ca. 10, $d_4^{20} = 1{,}0416$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +12{,}96^0$. (*Fischer*, *Hirschberger*, B. 22, 365.)

II. Aus Steinnuss:

Wasser . . . $c =$ ca. 10, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +14{,}36^0$.

Der geringe Unterschied rührt von dem nicht krystallinischen Gefüge dieses Productes her. (*Fischer* und *Hirschberger*, B. 22, 3218.)

d-Mannoseoxim, $C_6H_{12}O_5:NOH$. Krystalle. Schmelzpunkt 176^0 (*Reiss*, B. 22, 611); 176 bis 184^0 (nicht constant) (*Fischer* und *Hirschberger*, B. 22, 1156).

Zeigt Multirotation. Wegen der Schwerlöslichkeit konnte nur eine 5 proc. Lösung untersucht werden.

Wasser . . . $p = 4{,}798$, $d = 1{,}016$, $t = 20^0$
$[\alpha]_D$ nach 10 Minuten $= +7{,}5$
" " 6 Stunden constant . . . $= +3{,}2$. (*Jacobi*, B. 24, 698.)

l-Mannose. Aus *l*-Mannonsäureanhydrid. Syrup. Dreht in wässeriger Lösung schwach links. (*Fischer*, B. 23, 373.)

Das Phenylhydrazon, Schmelzpunkt 195^0, ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend, das Phenylglucosazon, Schmelzpunkt 205^0, in Eisessig ebenfalls stark rechtsdrehend. (*Fischer*.)

Rhamnohexose, Methylhexose, $CH_3.(CHOH)_5.CHO = C_7H_{14}O_6$. Aus Rhamnohexonsäure. Krystalle. Schmelzpunkt 180 bis 181^0. Zeigt starke Multirotation.

Wasser . . . $p = 9{,}675$, $d_4^{20} = 1{,}0347$, $t = 20^0$
Nach $^1/_2$ Stunde $[\alpha]_D = -82{,}9$
" 12 Stunden constant " $= -61{,}4$. (*Fischer*, *Piloty*, B. 23, 3102.)

α-**Glucoheptose**, $CH_2OH.(CH.OH)_5.CHO = C_7H_{14}O_7$. Aus α-Glucoheptonsäure. Rhombische Tafeln. Schmelzp. 180 bis 190^0. Zeigt schwache Birotation. Unter Erwärmen in Wasser gelöst war bei $c = 10{,}0$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D$ sofort $= -19{,}7^0$, nach 15 Minuten in grösserer Verdünnung $= -25^0$. (*Fischer*, L. A. 270, 64.)

β-Glucoheptose noch nicht untersucht.

d-**Mannoheptose**, $C_7H_{14}O_7$ (bei 104^0). Krystalle. Schmelzp. 134 bis 135^0 (uncorr.). Aus *d*-Mannoheptonsäure. Zeigt Multirotation.

Wasser $p = 10{,}807$, $d_4^{20} = 1{,}0397$, $t = 20^0$
Nach 10 Minuten $[\alpha]_D = +85{,}05$
Nach 24 Stunden constant „ $= +68{,}64$.
(*Fischer*, *Passmore*, B. 23, 2228.)

l-**Mannoheptose** aus *l*-Mannoheptonsäure konnte nicht krystallinisch erhalten werden, ist jedoch durch sein bei 196° unter vollständiger Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon charakterisirt. (*Smith*, L. A. 272, 183.)

β-**Galaheptose**, $C_7H_{14}O_7$. Schmelzpunkt 190 bis 194°. Zeigt Multirotation.

Wasser . . $p = 9{,}2$, 10 Minuten nach der Auflösung $[\alpha]_0^{20} = -22{,}5^0$.
Nach 24 Stunden $[\alpha]_0^{20} = -54{,}4^0$. (*Fischer*, L. A. 288, 155.)

Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$. Aus Rhamnoheptonsäure. Syrup.

Wasser . . . $c = 9{,}40$, $t = 20^0$, annähernd $[\alpha]_D = +8{,}4^0$.

α-**Glucooctose**, $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$. Aus *α*-Glucooctonsäure. Nadeln. Schmelzpunkt 93° (uncorr.). Zeigt Multirotation.

		wasserhaltig	wasserfrei
Wasser		$p = 6{,}496$, $d = 1{,}0213$,	$t = 20^0$
Nach kurzer Zeit	$[\alpha]_D =$	$-61{,}5^0$	$-70{,}8^0$
„ 6 Stunden constant .	„ $=$	$-43{,}9$	$-50{,}5$.

(*Fischer*, L. A. 270, 64.)

d-**Mannooctose**, $C_8H_{16}O_8$. Aus *d*-Mannooctonsäure. Farbloser Syrup.

$[\alpha]_D^{20}$ annähernd $= -3{,}3^0$. (*Fischer*, *Passmore*, B. 23, 2234.)

Galaoctose, $C_8H_{16}O_8 + H_2O$. Aus Galaoctonsäurelacton. Blättchen. Schmelzpunkt 109 bis 111°.

$[\alpha]_D > -40^0$. (*Fischer*, L. A. 288, 150.)

d-**Mannononose**, $C_9H_{18}O_9$. Aus *d*-Mannonononsäure. Krystalle. Schmelzpunkt ca. 130°.

$[\alpha]_D^{20}$ annähernd $= +50{,}0^0$. (*Fischer*, *Passmore*.)

17. Oxyketone. Ketosen.

d-**Fructose**, Lävulose, Fruchtzucker, $CH_2OH . (CH . OH)_3 . CO . CH_2OH = C_6H_{12}O_6$. Der Körper zeigt in wässeriger Lösung Linksdrehung, welche, wie *Dubrunfaut* (C. r. 42, 901) zuerst fand, mit steigender Temperatur stark abnimmt. Ferner lässt die frisch gelöste Fructose Multirotation erkennen. Siehe §. 72, S. 234. Die nachstehenden Werthe gelten sämmtlich für die constante Enddrehung.

Ueber die Darstellung der reinen Lävulose aus Inulin siehe *Wohl* (B. 23, 2107).

Frühere Versuche von *Herzfeld* (L. A. 244, 287), *Winter* (L. A. 244, 300), *Herzfeld* und *Winter* (B. 19, 393), hatten specifische Dre-

hungen ergeben, welche z. B. für $p = 20$ und $t = 20^0$ zwischen $[\alpha]_D = -70{,}59$ und 71,47 schwankten.

Eine erheblich höhere Zahl fanden folgende Beobachter:

1. *Hönig* und *Jesser* (Z. V. Rbz.-Ind. 1888, 1028). Dieselben geben die Formeln:

a) für den Einfluss der Temperatur:

bei $p = 9$: $[\alpha]_D^t = -103{,}92 + 0{,}671\,t$, für $t = 13$ bis 40^0
„ „ $= 23{,}5$ „ $= -107{,}65 + 0{,}692\,t$, „ „ $= 9$ „ 45;

b) für den Einfluss des Wassergehaltes q der Lösung:

$$[\alpha]_D^{20} = -113{,}96 + 0{,}258\,q, \text{ für } q = 60 \text{ bis } 95 \text{ Proc.,}$$

woraus sich ergiebt:

für $100 - q = p =$	5	10	20	30	40
$[\alpha]_D^{20} =$	$-89{,}42$	$-90{,}72$	$-93{,}30$	$-95{,}88$	$-98{,}47^0$.

Die niedrigen Zahlen von *Herzfeld* beruhen nach *Hönig* und *Jesser* darauf, dass bei der Verzuckerung des Inulins stets Dextrine entstehen, welche bei dem von dem Ersteren angewandten Reinigungsverfahren mit Aetheralkohol nicht ganz entfernt wurden.

2. *Jungfleisch* und *Grimbert* (C. r. **107**, 390) vereinigen die folgenden, auf verschiedene Concentration und Temperatur sich beziehenden Beobachtungen:

$c = 9{,}75$		$c = 48{,}75$		$t = 17^0$	
t	$[\alpha]_D$	t	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
7^0	$-97{,}31$	0^0 . . .	$-105{,}76$	9,75 . . .	$-91{,}55$
17	$-91{,}55$	7 . . .	$-102{,}20$	19,5 . . .	$-92{,}72$
20	$-89{,}90$	16 . . .	$-97{,}62$	39,0 . . .	$-95{,}30$
		28 . . .	$-90{,}39$	48,75 . . .	$-97{,}07$
		40 . . .	$-82{,}53$		

unter der allgemeinen Formel:

$$[\alpha]_D^t = -[101{,}38 - 0{,}56\,t + 0{,}108\,(c - 10)].$$

3. *Ost* (B. **24**, 1636) untersuchte 15 Lösungen, deren Procentgehalt an Lävulose von 1 bis 30 stieg, bei der Temperatur 20^0, und berechnete die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -(91{,}90 + 0{,}111\,p).$$

4. *Parcus* und *Tollens* (L. A. **257**, 160) fanden:

für $p = 10$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -92$ bis $92{,}5^0$.

5. *Wohl* (B. **23**, 2090) beobachtete:

für $p = 10{,}17$ oder $c = 10{,}57$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -91{,}8^0$.

Nach allen obigen fünf Beobachtern schwankt für eine 10proc. Lösung und die Temperatur der Werth $[\alpha]$ zwischen 90,2 und 93.

In alkoholischer Lösung hat die Lävulose eine Drehung, welche etwa $^2/_3$ derjenigen für Wasser beträgt.

Bezüglich der Multirotation, d. h. Drehungsabnahme frisch hergestellter Lävuloselösungen liegen folgende Angaben vor:

1. *Parcus* und *Tollens* (L. A. **257**, 166):

$c = 10$, $t = 20^0$, Anfangsdrehung nach 6 Min. $[\alpha]_D = -104{,}0^0$
Enddrehung „ 25 „ „ $= -92{,}3$ u. 1 St. $-92{,}1$.

2. *Schulze* und *Tollens* (L. A. **271**, 53):

$c = 10$, $t = 20^0$, Anfangsdrehung nach 15 Min. $[\alpha]_D = -92{,}3^0$
Enddrehung „ 20 St. „ $= -90{,}9$.

In 0,1 proc. Ammoniak ist der constante Endwerth schon nach fünf Minuten erreicht.

3. *Jungfleisch* und *Grimbert* (C. r. **107**, 390) geben unter anderen Beobachtungen folgende:

$c = 1{,}779$, $t = 8^0$		$c = 9{,}75$, $t = 7^0$	
nach 10 Min. $[\alpha]_D$	$= -106{,}02^0$	nach 35 Min. $[\alpha]_D$	$= -97{,}33^0$
„ 20 „ „	$= -99{,}32$	„ 55 „ „	$= -96{,}11$
„ 45 „ „	$= -93{,}83$	„ 75 „ „	$= -95{,}11$
„ 90 „ „	$= -92{,}00$	„ 105 „ „	$= -94{,}77$

Wird die Lävuloselösung mit Wasser erhitzt, so findet nach *Jungfleisch* und *Grimbert* eine weitere allmälige Abnahme der Drehung statt, und es darf zur Vermeidung derselben nicht über 40⁰ erwärmt werden. *Ost* (B. **24**, 1643) hat aber solche Verminderung nicht beobachtet.

Säuren beeinflussen das Drehungsvermögen der Lävulose je nach ihrer Stärke in verschiedener Weise. (*Dubrunfaut*, *Jungfleisch* und *Grimbert*, *Ost*.)

Lävuloseanilid zeichnet sich durch eine sehr hohe Drehung aus. *Sorokin* (J. pr. Ch. [2] **37**, 195) fand:

In Aethylalkohol $p = 0{,}712$ $[\alpha]_D = -215{,}7^0$
„ „ „ $= 2{,}016$ „ $= -185{,}5$
„ Methylalkohol „ $= 1{,}436$ „ $= -181{,}5$.

18. Invertzucker.

Das Drehungsvermögen der durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker entstehenden Invertzuckerlösungen ist hauptsächlich von *Gubbe* (B. **18**, 2207; Z. V. f. Rbz.-Ind. 1884, 1345), *Ost* (B. **24**, 1640), *Wohl* (B. **23**, 2087) u. A. untersucht worden. Wie *Gubbe* und später auch *Ost* fand, wird die Inversion am zweckmässigsten auf die Weise vorgenommen, dass man 100 Thle. Rohrzucker mit 1 Thl. Oxalsäure mehrere Stunden auf 50 bis 60⁰ erwärmt. Hierbei findet keine Modification der Drehung des Invertzuckers statt, was bei Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure der Fall ist.

Das Rotationsvermögen der Zuckerart ist sehr leicht veränderlich und es sind auf dasselbe folgende Umstände von Einfluss:

a) Concentration. Aus sorgfältigen Versuchen leitete *Gubbe* nachstehende, auf die Temperatur 20⁰ sich beziehende Formeln ab:

$$\text{(I)} \qquad [\alpha]_D^{20} = -19{,}447 - 0{,}06068\,p + 0{,}000221\,p^2$$
$$\text{(II)} \qquad \text{„} \quad = -23{,}305 - 0{,}01649\,q + 0{,}000221\,q^2,$$

gültig für $p = 9$ bis 68, bezw. $q = 32$ bis 91;

$$\text{(III)} \qquad [\alpha]_D^{20} = -19{,}657 - 0{,}0361\,c,$$

gültig für c bis zu 35.

Ost giebt den Ausdruck:

$$[\alpha]_D^{20} = -19{,}82 - 0{,}04\,p,$$

gültig für $p = 2$ bis 30.

b) Temperatur. Von *Tuchschmidt* (J. pr. Ch. [2] 2, 235) war für $c = 17{,}21$ und $t = 5$ bis 35^0 die Formel:

$$[\alpha]_D^t = -27{,}9 + 0{,}32\,t$$

aufgestellt worden. *Lippmann* (N. Z. Rbz.-Ind. 4, 303) fand dieselbe mit einer Reihe eigener Beobachtungen bis zu $t = 80^0$ nahe übereinstimmend.

Genauere, von *Gubbe* aus seinen Versuchen berechnete Formeln lauten:

$$\text{(IV) für } t = 0 \text{ bis } 30^0\text{: } [\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0{,}3041\,(t-20) + 0{,}00165\,(t-20)^2$$
$$\text{(V) „ „} = 20 \text{ „ } 100^0\text{: „} = \text{„} + 0{,}3246\,(t-20) - 0{,}00021\,(t-20)^2$$

Berechnet man nach den *Gubbe*'schen Formeln I und IV die Werthe für verschiedene Procentgehalte der Lösungen an Invertzucker und verschiedene Temperaturen, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

	$c = 5$	$c = 10$	$c = 15$	$c = 20$	$c = 25$	$c = 30$	δ für $t = 5^0$
$t = 5^0$	— 24,03	— 24,21	— 24,39	— 24,58	— 24,75	— 24,93	1,31
10	— 22,72	— 22,90	— 23,08	— 23,26	— 23,44	— 23,62	1,40
15	— 21,32	— 21,50	— 21,68	— 21,86	— 22,04	— 22,22	1,48
20	— 19,84	— 20,02	— 20,20	— 20,38	— 20,56	— 20,74	1,56
25	— 18,28	— 18,46	— 18,64	— 18,82	— 19,00	— 19,18	1,65
30	— 16,63	— 16,81	— 16,99	— 17,17	— 17,35	— 17,53	
δ für $c = 5$	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18		

Da die Drehung von Invertzuckerlösungen mit steigender Temperatur abnimmt, so muss sie schliesslich bei einer bestimmten Temperatur = 0 werden und bei noch stärkerer Erhitzung in Rechtsdrehung übergehen. Diese Temperatur völliger Inactivität ist nach *Tuchschmid* $87{,}2^0$, nach *Lippmann* $87{,}8^0$.

Für mit Oxalsäure invertirte bestimmt *Gubbe* diese Temperatur zu:

$79{,}39^0$ ($c = 10$), $80{,}43^0$ ($c = 20$), $81{,}47^0$ ($c = 30$).

Die Abnahme und die schliessliche Umkehrung der Rotation erklären sich daraus, dass sich das Drehungsvermögen der Lävulose mit

steigender Temperatur rasch vermindert, während sich dasjenige der Dextrose nur wenig ändert.

c) Gegenwart von Säuren. Dass die specifische Drehung aus Rohrzucker hergestellter Invertzuckerlösungen bei wechselnder Menge der dabei angewandten Säure eine Aenderung erleidet, ist zuerst von *Dubrunfaut* (C. r. 23, 38) und später von *Gubbe* (B. 18, 2210) nachgewiesen worden. Nach den Versuchen des letzteren bewirken Salzsäure und Schwefelsäure eine Zunahme der specifischen Rotation, welche sich für Lösungen von 10 Thln. Invertzucker in 100 Thln. Wasser und *s* Thl. Säure durch folgende Formeln ausdrücken lässt:

Schwefelsäure . . $[\alpha]_D^{20} = -(19{,}983 + 0{,}1698\, s)$ geltend für $s = 0{,}1$ bis 5
Salzsäure „ $= -(19{,}995 + 0{,}3262\, s)$ „ „ „ $= 0{,}1$ „ 3.

Wird dagegen Rohrzucker mit steigenden Mengen Oxalsäure (0,1 bis 4,3 Thln. auf 10 Thln. Invertzucker und 100 Thln. Wasser) invertirt, so bleibt die specifische Drehung constant.

Ist Invertzuckerlösung mit Salzsäure erwärmt worden und man verdünnt hierauf, so nimmt die Flüssigkeit erst nach 24stündigem Stehen den der verminderten Concentration entsprechenden Drehungswerth an. (*Gubbe*, B. 18, 2211; *Wohl*, B. 23, 2087.)

d) Erhitzung während der Inversion. Die aus Rohrzucker durch Erwärmen mit Mineralsäuren hergestellten Invertzuckerlösungen können, wenn die Erhitzung länger fortgesetzt oder gesteigert wird, eine Abnahme des Drehungsvermögens erleiden.

Genaue Versuche liegen hierüber nicht vor, sondern nur vereinzelte Angaben. Erwärmt man nach *Herzfeld* (Z. V. f. Rbz.-Ind. 1888, 707) eine Lösung von 13,024 g Rohrzucker in 50 ccm Wasser mit 5 ccm Salzsäure von 38 Proc. auf 69°, so ist die Inversion nach 7 Minuten beendet und nach 15 Minuten tritt bereits eine Abnahme der Drehung ein. Bei Anwendung der gleichen Verhältnisse wie oben aber mit 75 ccm Wasser ist die Maximaldrehung ebenfalls nach 7 Minuten erreicht und die Verminderung beginnt nach 20 Minuten. — Auch *Wohl* (B. 23, 2096) fand, dass, wenn man Invertzuckerlösung mit Salzsäure längere Zeit erwärmt, die Linksdrehung sowie das Reductionsvermögen für Kupferlösung immer mehr abnimmt, indem aus der Lävulose dextrinartige Producte entstehen.

Im Allgemeinen nimmt die Inversionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rasch zu, und zwar bei allen Säuren. Ferner wird sie bei Anwendung starker Säuren durch die Gegenwart der Neutralsalze derselben erhöht, welche Wirkung jedoch mit steigender Temperatur abnimmt. (*Spohr*, J. pr. Ch. [2] 32, 32).

e) Bildung von Entwässerungsproducten. Dampft man säurefreie Invertzuckerlösungen im Vacuum bis zur Syrupdicke ab, so bilden sich Entwässerungsproducte (rechtsdrehendes Lävulosan), und nach dem Wiederauflösen zeigt sich viel schwächere Linksdrehung oder

sogar Rechtsdrehung. Durch mehrstündiges Stehenlassen in der Kälte oder kurzes Erwärmen auf 67 bis 70° unter Zusatz von Salzsäure wird die normale Drehung wieder hergestellt. (*Degener*, Z. V. Rbz.-Ind. 1886, 344; *Herzfeld*, ebend. 1887, 908.)

f) Einwirkung inactiver Körper. Alkohol vermindert die Linksdrehung des Invertzuckers erheblich und beim Erwärmen kann Rechtsdrehung eintreten (*Jodin*, C. r. 58, 613). Nach *Landolt* (B. 13, 2335) zeigt eine Lösung von 20 g Invertzucker in 15 ccm Wasser, welche mit absolutem Alkohol auf 100 ccm verdünnt worden ist, bei 38° Inactivität und dreht unterhalb dieser Temperatur nach links, oberhalb nach rechts. Wasserfreier Invertzucker soll in absolutem Alkohol gelöst nach *Horsin-Déon* gar kein Drehungsvermögen besitzen, nach Zusatz von Wasser aber linksdrehend werden.

Kalk bewirkt Abnahme der Linksdrehung (*Jodin*, C. r. 58, 613).

Bleiessig in wachsender Menge zu einer Invertzuckerlösung gefügt vermindert die Linksdrehung und führt sie in zunehmende Rechtsdrehung über (*Haugton Gill*, Z. V. Rbz.-Ind. 1871, 257).

Bei Anwendung eines Bleiessigs vom specifischen Gewichte 1,222 giebt *Bittmann* (Z. V. Rbz.-Ind. 1880, 876) folgende Ablenkungen am *Ventzke*-Saccharimeter an:

Invertzuckerlösung	Wasser	Bleiessig	Grade Ventzke
50 ccm	50 ccm	—	— 2,3°
50 „	40 „	10 ccm	— 1,0
50 „	30 „	20 „	+ 3,7
50 „	10 „	40 „	+ 7,5
10 ccm	40 ccm	—	— 2,2°
10 „	30 „	10 ccm	+ 1,5
10 „	—	40 „	+ 6,4
5 „	5 „	40 „	+ 7,6

Invertzuckerlösung	Alkohol	Bleiessig	Grade Ventzke
10 ccm	40 ccm	—	— 0,4°
10 „	30 „	10 ccm	+ 4,0
10 „	20 „	20 „	+ 6,9
5 ccm	45 ccm	—	— 0,4°
5 „	35 „	10 ccm	+ 8,6

Zusammensetzung des Invertzuckers. Schon seit langer Zeit ist angenommen worden, dass der Invertzucker ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Lävulose sei, aber erst in neuerer Zeit

haben *Hönig* und *Jesser* (Z. V. Rbz.-Ind. 1888, 1037) die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen, indem sie zeigten, dass das arithmetische Mittel der specifischen Drehungen der beiden Componenten mit der specifischen Drehung des Invertzuckers übereinstimmt. Dieser Nachweis war früher nie gelungen, weil es an der genügenden Kenntniss der betreffenden Zahlen fehlte. Dieselben sind nunmehr durch folgende Formeln gegeben:

Dextrose . . $[\alpha]_D^{20} = + 52{,}50 + 0{,}0188\ p + 0{,}000517\ p^2$ (*Tollens*)
Lävulose . . „ $= - 88{,}13 - 0{,}2583\ p$ (*Hönig* u. *Jesser*)
Invertzucker „ $= - 19{,}447 - 0{,}06068\ p + 0{,}000221\ p^2$ (*Gubbe*).

Berechnet man hiernach die oben bezeichneten specifischen Drehungen für verschiedene Procentgehalte p, so ergiebt sich:

p	Dextrose	Lävulose	Arithmetisch. Mittel	Invertzucker	Differenz
20	+ 53,08	— 93,30	— 20,11	— 20,57	+ 0,46
25	+ 53,29	— 94,59	— 20,65	— 20,83	+ 0,18
30	+ 53,53	— 95,88	— 21,18	— 21,07	— 0,11
35	+ 53,79	— 97,17	— 21,69	— 21,30	— 0,39

Die gleiche Rechnung ist auch von *Ost* (B. **24**, 1640) angestellt worden.

Die Uebereinstimmung mit der Beobachtung bestätigt somit die obige Annahme vollkommen, und eine frühere Vermuthung von *Winter* (L. A. **244**, 295 u. 329), dass der Invertzucker aus 4 Thln. Lävulose und 3 Thln. Dextrose zusammengesetzt sei, ist offenbar irrig.

19. Disaccharide (Saccharosen, Biosen).

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Rechtsdrehend.

Ueber die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Zuckers in wässerigen Lösungen von:

1. dem Procentgehalte p an Zucker,
2. „ „ q „ Wasser,
3. der Concentration c „ Zucker in 100 ccm Lösung

wurden auf Grund genauer Untersuchungen folgende Formeln gegeben:

I. Von *Tollens* [B. **10**, 1403 (1877)]. Abgeleitet aus 19 Lösungen.

1. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 17,5°, bezogen auf Wasser von 4°. Drehung bei 20°:

a) $p = 4$ bis 18, $[\alpha]_D = 66{,}810 - 0{,}015553\ p - 0{,}0_4 52462\ p^2$ [1])
$q = 82$ „ 96, „ $= 64{,}730 + 0{,}026045\ q - 0{,}0_4 52462\ q^2$

b) $p = 18$ „ 69, „ $= 66{,}386 + 0{,}015035\ p - 0{,}0_3 3986\ p^2$
$q = 31$ „ 82, „ $= 63{,}904 + 0{,}064686\ q - 0{,}0_3 3986\ q^2$.

[1]) $0{,}0_4 52462 = 0{,}000052462$ u. s. w.

Später fand *Tollens* [B. **17**, 1751 (1884)], dass die Formeln b) auch bei verdünnten Lösungen bis zu $p = 1$ herab noch mit den Beobachtungen gut übereinstimmen.

2. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 17,5°, bezogen auf Wasser von 17,5°. Drehung bei 20°.

Aus den nämlichen Versuchen wie bei 1. folgt in Bezug auf p:

a') $p = 4$ bis 18, $[\alpha]_D = 66{,}727 - 0{,}015534\,p - 0{,}0_4 52396\,p^2$
b') „ $= 18$ „ 69, „ $= 66{,}303 - 0{,}015016\,p - 0{,}0_3 3981\,p^2$.

Durch eine andere Berechnungsweise der Beobachtungen von *Tollens* erhielt *Th. Thomsen* (B. **14**, 1652) statt der oben (a. v. S.) unter b) angegebenen Formeln die Ausdrücke:

b'') $\begin{cases} p = 18 \text{ bis } 69, & [\alpha]_D = 66{,}577 + 0{,}007466\,p - 0{,}0_3 31339\,p^2 \\ q = 31 \;\text{„}\; 82, & \text{„} \;\;= 64{,}190 + 0{,}055212\,q - 0{,}0_3 31339\,q^2, \end{cases}$

welche mit den nachstehend von *Schmitz* aufgestellten Formeln II, 1. nahe übereinstimmen.

II. Von *Schmitz* [B. **10**, 1414 (1877)] abgeleitet aus acht Lösungen. Siehe §. 54, S. 171.

1. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°. Drehung bei 20°.

$p = 5$ bis 65, $[\alpha]_D = 66{,}510 + 0{,}004508\,p - 0{,}0_3 28052\,p^2$
$q = 35$ „ 95, „ $= 64{,}156 + 0{,}051596\,q - 0{,}0_3 28052\,q^2$.

2. In Bezug auf die Concentration bei der Temperatur 20° giebt *Schmitz* die Formeln:

$c = 10$ bis 86, $[\alpha]_D = 66{,}453 - 0{,}001236\,c - 0{,}0_3 11704\,c^2$
$c = 2{,}5$ „ 28, „ $= 66{,}639 - 0{,}020820\,c + 0{,}0_3 34603\,c^2$
$c = 2{,}5$ „ 28, „ $= 66{,}541 - 0{,}008415\,c$.

Landolt (B. **21**, 196) berechnete aus den Beobachtungen von *Tollens* und *Schmitz* für die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Zuckers von der Concentration die angenäherten Ausdrücke:

$c = 4{,}5$ bis 27,7, $[\alpha]_D^{20} = 66{,}67 - 0{,}0095\,c$ (wahre ccm)
$c = 4{,}5$ „ 27,7, $[\alpha]_D^{17{,}5} = 66{,}82 - 0{,}0096\,c$ (*Mohr*'sche ccm).

III. Die neuesten Versuche wurden von *Nasini* und *Villavecchia* (Public. de lab. chim. centr. delle gabelle. Roma 1891, p. 47) ausgeführt. Es resultirten aus 12 Beobachtungsreihen mit verschiedenen Zuckersorten die Formeln:

$p = 3$ bis 65, $[\alpha]_D^{20}$ $66{,}438 + 0{,}010312\,p - 0{,}0_3 35449\,p^2$
$q = 35$ „ 97, „ $63{,}924 + 0{,}060586\,q - 0{,}0_3 35449\,q^2$.

Stellt man schliesslich die Resultate zusammen, welche alle diese Formeln für eine Anzahl verschiedener Procentgehalte an Zucker liefern, so ergeben sich folgende Abweichungen:

	Formel: $p =$	10	20	30	40	50
I a.	*Tollens*	66,65	66,48	66,30	66,10	65,90
I b.	*Tollens*	66,50	66,53	66,48	66,35	66,14
I b″.	*Tollens-Thomsen*	66,62	66,60	66,52	66,37	66,17
II. 1.	*Schmitz*	66,53	66,49	66,39	66,24	66,03
III.	*Nasini* u. *Villavecchia* . .	66,51	66,50	66,43	66,28	66,07

Es zeigt sich hiernach, dass die von den beiden letzten Formeln gelieferten Werthe am nächsten übereinstimmen.

Bezüglich der specifischen Drehung des Zuckers in sehr verdünnten Lösungen sind die Beobachtungen bereits §. 55, S. 173 mitgetheilt.

Ueber die Drehung des Rohrzuckers für verschiedene Lichtstrahlen siehe Rotationsdispersion, §. 45, S. 133, 134.

Einfluss der Temperatur: Derselbe wurde früher von *Mitscherlich* (Ber. d. Berl. Akad. 1842, 150), *Hesse* (L. A. **176**, 97), sowie *Tuchschmidt* (J. pr. Chem. [2] **2**, 244) für verschwindend klein gehalten. *Andrews* (Monit. scient. [4] **3**, 1366; Chem. Centralbl. 1890, I, 20) constatirte zuerst, dass die specifische Drehung des Zuckers mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar um den Betrag von 0,0114 für 1°. Nach neuen Versuchen, welche *Schönrock* (Ber. der Phys.-Techn. Reichsanstalt von 1896; Z. f. Instr.-K. **17**, 180) unter Benutzung von 10 Zuckerlösungen ausgeführt hat, liegt der Temperaturcoëfficient zwischen 0,0132 und 0,0151. Zur Berechnung der specifischen Drehung für eine von 20° abweichende Temperatur kann zwischen 12° und 25° die Formel:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} - 0{,}0144\,(t - 20)$$

angewandt werden.

Ueber die specifische Drehung des Zuckers in Mischungen von Wasser mit Aceton, Methylalkohol und Aethylalkohol siehe §. 59, S. 183. — Nach *Seyffart* (N. Z. f. Rbz.-Ind. 1879, III, 130) behält der Zucker, wenn 5 bis 40 g in 100 ccm Alkohol von 9 bis 90 Grad *Tralles* gelöst wird, immer das gleiche Drehungsvermögen.

Die Aenderungen, welche die specifische Rotation des Zuckers bei Gegenwart von Alkalien und Salzen erfährt, sind bereits in §. 70, S. 224 bis 226 angegeben.

Milchzucker, Lactose, Lactobiose. Wasserfrei $C_{12}H_{22}O_{11}$. Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Kommt, wie bereits in dem Capitel Multirotation (§. 72, S. 236) erwähnt, in drei Modificationen vor, von welchen α und γ in wässeriger Lösung, und zwar langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen in β übergehen. Die α-Form zeigt Mehrdrehung (Birotation), die γ-Form Wenigerdrehung (Halbrotation). Siehe S. 230.

			Anhydrid	Hydrat
1. α-Modif.	gewöhnlicher Milchzucker	$[\alpha]_D =$	$> +88°$	$+84°$
2. β- „	stabile Form	„	$+55{,}30$	$+52{,}53$
3. γ- „	zweite labile Form . . .	„	$< +36{,}2$	$+34{,}4$.

Gewöhnlicher Milchzucker. Die Anfangsdrehung desselben lässt sich wegen des raschen Ueberganges in die β-Form nicht genau bestimmen und wird zu klein erhalten. *Schmöger* (B. 13, 1918) fand $[\alpha]_D = +84^0$ (für das Hydrat), *Parcus* und *Tollens* (L. A. 257, 170) $+83^0$.

Ein Bild der Umwandlung in die stabile β-Form geben die folgenden Versuchsreihen von *Parcus* und *Tollens*, bei welchen die Milchzuckerlösung bei der Temperatur 20^0 stehen gelassen, und die Zeit vom Hinzufügen des Wassers zu der fein gepulverten Substanz an gezählt wurde:

$t = 20^0$ $c = 4{,}841$		$t = 20^0$ $c = 7{,}064$	
Zeit	$[\alpha]_D$	Zeit	$[\alpha]_D$
8 Min.	82,91°		
10 „	82,56		
15 „	81,12		
20 „	79,69	25 Min.	78,86°
30 „	76,48	30 „	77,14
45 „	73,26	40 „	74,94
1 Std.	70,04		
1½ „	65,76	1½ Std.	68,57
2 „	62,17	2 „	61,70
2½ „	58,97		
3 „	57,54	3½ „	55,84
4½ „	54,32		
5 „	53,60	5 „	54,25
6 „	53,43		
7 „	53,25	7 „	52,90
24 „	52,53	24 „	52,53

Im Gegensatz zu früheren Angaben von *Hesse* (L. A. 176, 98) weist *Schmöger* (B. 13, 1922) nach, dass das Drehungsvermögen des Milchzuckers zwischen $c = 2{,}372$ und $41{,}536$ von der Concentration unabhängig ist. Derselbe findet als constante Drehung bei 20^0 als Mittel von 70 Polarisationen für:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad [\alpha]_D = +52{,}53^0.$$

Den ganz gleichen Werth finden auch *Deniges* und *Bonvans* (J. pharm. chim. [5] 17, 363; Ch. Centralbl. 1888, S. 603). Dagegen ist nach den Versuchen von *Schmöger* die Temperatur von Einfluss auf das Drehungsvermögen, und zwar sinkt das letztere mit steigender Erwärmung. Dieser Einfluss ist bei 20^0 grösser, als bei höherer Temperatur. In der Nähe von $t = 20^0$ ändert sich $[\alpha]_D$ für einen Temperaturgrad um etwa $0{,}070^0$, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt:

p	d_4^{20}	$[\alpha]_D$ bei 9°	10°	14°	20°	21°	32°	33°	35°	37°
8,307	1,0301			52,76°	52,36°		51,60°			
15,950	1,0661		53,50°		52,56					51,40°
16,664	1,0642	53,46°				52,36°			51,48°	
24,785	1,0992				52,56			51,59°		

Hat man bei der Temperatur t die Ablenkung einer Milchzuckerlösung α_t beobachtet, so kann man dieselbe nach folgender Formel auf 20° reduciren:

$$\alpha_{20} = \alpha_t + \frac{1020 - t}{1000}.$$

Unter Einwirkung verdünnter Säuren wird Milchzucker invertirt und es entstehen Glucose und Galactose, was sich durch Polarisation nachweisen lässt. Ist z. B. $t = 20^0$ und $c = 11{,}9734$, so berechnet sich aus dem betreffenden Drehungsvermögen der Glucose $[\alpha]_D = 52{,}84^0$ und dem der Galactose $[\alpha]_D = 79{,}73^0$ dasjenige der invertirten Milchzuckerlösung zu $\frac{52{,}84 + 79{,}73}{2} = 66{,}29^0$. *Rindell* (N. Z. Rbz.-Ind. 4, 163) fand dasselbe $[\alpha]_D = 67{,}57^0$ und wies nach, dass das Drehungsvermögen von der Temperatur nach folgender Formel beeinflusst wird:

$$[\alpha]_D = 70{,}608^0 - 0{,}152\,t.$$

Alkalien vermindern das Drehungsvermögen des Milchzuckers:

1 Mol. kryst. Milchzucker + 1 Mol. Na_2O:

$t = 20^0$, $c = 3$, $[\alpha]_D$ sofort . . . $= +45{,}5^0$ } (*Hesse*, L. A. 176, 101.)
„ $= 20$, „ $= 3$, „ nach 24 Std. $= +12{,}57$ }

Halbrotirender Milchzucker (γ-Mod.). Entsteht unter den bereits S. 236 angegebenen Umständen. Die Anfangsdrehung wird wegen des baldigen Ueberganges in die stärker active β-Form zu gross gefunden. *Schmöger* (B. 13, 1918) erhielt für

$c = 7{,}07$, $[\alpha]_D = +34{,}4$; $c = 7{,}72$, $[\alpha]_D = +36{,}2^0$.

Die Umwandlung von α- sowie von γ-Milchzucker in die constant drehende β-Form wird durch Ammoniak (0,1 proc.) beschleunigt. (*Schulze* u. *Tollens*, L. A. 271, 49.)

Milchzuckeroctacetat, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Ist linksdrehend und zeigt weder Birotation noch Halbrotation.

Chloroform $p =$ ca. 10, $[\alpha]_D = -3{,}5^0$. (*Schmöger*, B. 25, 1452.)

Maltose, Maltobiose, Malzzucker, Ptyalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Krystallisirt in feinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht.

Die älteren Angaben über das Drehungsvermögen der Maltose bewegten sich zwischen $[\alpha]_D = +139$ und 150^0. Die ersten zuverlässigen Beobachtungen stammen von *Meissl* (J. pr. Ch. [2] **21**, 284 und **25**, 114). Derselbe fand, dass die Maltose ebenso wie der Milchzucker Halbrotation zeigt:

c	$[\alpha]_D$ nach						
	5 Min.	1 Std.	4 Std.	7 Std.	8 Std.	24 Std.	4 Tagen
15,61	122,6	126,2	132,0	137,0	137,2	138,3	138,3
18,94	122,5	127,4	133,0	137,6	138,2	138,2	138,3
19,4	122,0	127,0	135,0	138,0	138,3	138,3	138,2

Auch *Parcus* und *Tollens* (L. A. **257**, 172) haben die Halbrotation an zwei verschiedenen Präparaten untersucht und fanden:

Präparat 1		Präparat 2			
$t = 20^0$ $c = 10{,}040$ für Hydrat $c = 9{,}537$ „ Anhydr.		$t = 20^0$ $c = 9{,}679$ für Hydrat $c = 9{,}195$ „ Anhydr.		$t = 20^0$ $c = 10{,}320$ für Hydrat $c = 9{,}804$ „ Anhydr.	
Zeit	$[\alpha]_D$ für Anhydrid	Zeit	$[\alpha]_D$ für Anhydrid	Zeit	$[\alpha]_D$ für Anhydrid
8 Min.	119,36⁰	12 Min.	120,97⁰	6 Min.	118,75⁰
10 „	120,27	14 „	121,16	8 „	119,46
15 „	121,01	16 „	122,29	10 „	120,34
20 „	121,72	20 „	123,23	12 „	120,69
30 „	123,35	25 „	124,55	15 „	121,22
45 „	125,17	30 „	125,68	20 „	122,28
1 Std.	128,07	40 „	127,56	30 „	124,04
1½ „	130,97	50 „	129,44	50 „	127,04
2 „	132,97	1 Std.	130,57	1 Std.	128,81
2½ „	134,05	1¼ „	132,63	1½ „	131,45
3 „	134,96	1¾ „	134,71	2 „	133,22
5 „	136,52	2 „	135,27	3 „	135,16
7 „	136,72	2¼ „	135,65	4½ „	136,40
9 „	136,96 *const.*	3¾ „	136,40	6 „	136,75 *const.*
		5 „	136,87 *const.*		

Die constante Enddrehung wird ebenso, wie beim Milchzucker, schneller erreicht, wenn man die Lösung erhitzt oder derselben Ammoniak hinzufügt. (*Schulze* u. *Tollens*, L. A. **271**, 53.)

Die constante Enddrehung ist abhängig von der Concentration

und der Temperatur, wie aus Beobachtungen von *Meissl* (J. pr. Ch. [2] **25**, 114) hervorgeht, welche sich durch die Formel:

$$[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837\,p - 0{,}095\,t$$

darstellen lassen. Dieselbe liefert folgende Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung:

p	d bei 17,5°	$[\alpha]_D$ bei							
		15°		17,5°		25°		35°	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
4,95	1,01961	138,67	138,86	138,46	138,62	137,97	137,91	137,08	136,96
9,70	1,03928	138,79	138,77	138,54	138,53	137,84	137,82	136,95	136,87
18,65	1,07777	138,56	138,61	138,33	138,37	137,57	137,66	136,75	136,71
18,67	1,07779	138,68	138,61	138,40	138,37	137,68	137,66	136,79	136,71
19,68	1,08281	138,70	138,59	138,30	138,35	137,59	137,64	136,66	136,69
19,91	1,08309	138,50	138,58	138,39	138,34	137,55	137,63	136,61	136,68
33,86	1,14873	138,35	138,33	138,12	138,09	137,33	137,38	136,38	136,43
34,72	1,15361	138,26	138,31	138,00	138,07	137,29	137,36	136,37	136,41
34,95	1,15500	138,34	138,31	138,11	138,07	137,40	137,36	136,48	136,41

Herzfeld (Z. V. Rbz.-Ind. 1895, S. 236) giebt an:

Wasser . . . $t = 20^0$, $p = 11{,}29$, $d_4^{20} = 1{,}044^0$, $[\alpha]_D = +138{,}29^0$.

(Aus der Formel von *Meissl* berechnet sich: 138,27.)

Ost (Chem.-Ztg. **19**, 1727) findet:

Wasser . . . $c = 2$ bis 21, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +137{,}04^0$.

Brown, *Morris* und *Millar* (J. chem. Soc. **71**, 72) erhielten ebenfalls Zahlen, welche nahe mit den *Meissl*'schen übereinstimmen.

Octacetylmaltose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Krystalle. Schmelzpunkt 150 bis 155°.

Benzol . . . $c = 1{,}9956$, $[\alpha]_D = 81{,}18^0$. (*Herzfeld*, L. A. **220**, 218.)

Benzol . . . $p = 2$, „ $= 75{,}7$ }
Alkohol . . . „ $= 2$, „ $= 60{,}0$ } (*Herzfeld*, Z. V. Rbz.-Ind. 1895, S. 235.)

Benzol . . . „ $= 2$, „ $= 76{,}54$ }
Chloroform . „ $= 2$, „ $= 61{,}01$ } (*Herzfeld*, B. **28**, 441.)
Alkohol . . . „ $= 1$, „ $= 60{,}02$ }

Isomaltose, Gallisin, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Entsteht bei der Hefegährung des Traubenzuckers (*Schmitt* und *Cobenzl*, B. **17**, 1000) oder beim Behandeln desselben mit Salzsäure (*Fischer*, B. **23**, 3688).

Das specifische Drehungsvermögen steigt in wässeriger Lösung annähernd proportional mit zunehmender Menge des Lösungsmittels:

Wasser, $t = 20^0$, $c = 54{,}58$, $[\alpha]_j = +77{,}32^0$ }
„ $= 27{,}29$, „ $= +80{,}10$ } (*Schmidt* u. *Cobenzl*, B. **17**, 1007.)
„ $= 10{,}60$, „ $= +82{,}76$. }

Lintner und *Düll* (Zeitschr. f. angew. Ch. 1892, S. 263) geben für eine aus Stärke erhaltene Isomaltose, die aber wahrscheinlich nicht rein war, $[\alpha]_D = 140^0$ in 10proc. wässeriger Lösung an.

Trehalose, Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$. Rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 210⁰.

Wasser . . $c = 8{,}4$ bis $14{,}8$, $t = 15^0$,
$[\alpha]_j = +199^0$ (= 220⁰ für wasserfreie Subst.).
(*Berthelot*, Ann. chim. phys. [3] 55, 276.)
„ $c = 10{,}03$, $[\alpha]_j = +173{,}2^0$.
(*Mitscherlich*, J. pr. Ch. [I] 73, 65.)

Melibiose, Raffinobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Amorphes Pulver.

Wasser $c = 3{,}957$, $t = 17^0$, $[\alpha]_D = +126{,}7^0$
„ „ $= 3{,}973$, „ $= 17$, „ $= +127{,}9$.

Die Werthe sind nur als annähernde zu betrachten, da der amorphe Zucker keine Sicherheit für die Reinheit bietet. (*Scheibler* und *Mittelmeier*, B. 23, 1438.)

Wasser. . . $t = 17{,}5^0$, $[\alpha]_D = 137{,}32^0$. (*Bau*, Chem.-Ztg. 21, 186.)

Octacetylmelibiose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$.

$^2/_3$ Alkohol + $^1/_3$ Chloroform . . . $c = 1{,}6516$, $t = 18^0$, $[\alpha]_D = +94{,}2^0$.
(*Scheibler* und *Mittelmeier*.)

Cyclamose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Aus den Wurzeln von *Cyclamen europaeum*. Das specifische Drehungsvermögen wird von der Temperatur nicht beeinflusst und ist:

$$[\alpha]_D = -15{,}15^0.$$

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das Drehungsvermögen augenblicklich zu $[\alpha]_D = -66{,}54^0$ gesteigert, nimmt jedoch unter dem Einfluss der Hitze schnell wieder ab. (*Michaud*, Chem. News 53, 232.)

20. Trisaccharide und Polysaccharide.

Raffinose, Melitose, Melitriose, Gossypose. $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$. Schmelzpunkt 118 bis 119⁰. Kommt in verschiedenen Pflanzenproducten vor.

Das Drehungsvermögen wird von verschiedenen älteren Beobachtern ziemlich übereinstimmend zu

$$[\alpha]_D = +104{,}5 \text{ bei } t = 20^0$$

angegeben und ist wenig abhängig von der Concentration.

Tollens (L. A. 232, 169) fand, dass die verschiedenen von älteren Forschern untersuchten Producte:

Melitose aus der Eucalyptusmanna (*Berthelot*, Ann. chim. phys. [3] 46, 66),
Raffinose aus Melasse (*Loiseau*, C. r. 82, 1058),
Gossypose aus Baumwollsamen (*Böhm*, J. pr. Ch. [2] 30, 37)

identisch sind, und beobachtete folgende Zahlen:

I. Raffinose aus Melasse:

Wasser, $p = 9{,}817$, $t = 20^0$, $d_4^{20} = 1{,}03278$, $[\alpha]_D = +104{,}9^0$.

II. Raffinose aus Baumwollsamen:

Wasser, $p = 11{,}158$, $t = 20^0$, $d_4^{20} = 1{,}03279$, $[\alpha]_D = +104{,}39^0$.

III. Raffinose aus Eucalyptusmanna:

Wasser, $p = 9{,}777$, $t = 20^0$, $d_4^{20} = 1{,}03172$, $[\alpha]_D = +104{,}44^0$.

Auch in der Runkelrübe findet sich Raffinose:

Wasser . . $p = 2{,}7616$, $t = 18^0$, $[\alpha]_D = 104{,}96^0$. (*Lippmann*, B. 18, 3089.)

Rischbiet und *Tollens* (L. A. 232, 169) geben an:

1. Raffinose aus Melasse:
 Wasser . . . $c = 10$, $[\alpha]_D = +102{,}4$ bis $104{,}9^0$.
2. Raffinose aus Baumwollsamen:
 Wasser . . . $c = 10$, $[\alpha]_D = 104{,}4^0$.

Creydt (Inaug.-Diss., Erlangen 1888) fand:

Wasser . . . $t = 20^0$, $c = 16{,}6$.

Raffinose aus Melasse	$[\alpha]_D = 104{,}2^0$
„ „ Baumwollsamen . . .	„ $= 104{,}5$.

Bei der Inversion der Raffinose lassen sich zwei Stadien unterscheiden. Wenn man mit schwacher Säure gelinde erwärmt, so geht das Drehungsvermögen auf etwa die Hälfte herunter, ohne noch weiter zu sinken; erhitzt man dagegen längere Zeit mit etwas stärkerer Säure, so sinkt die Drehung auf $^1/_5$ des ursprünglichen Werthes.

So zeigte eine Raffinoselösung von $c = 10$, zu welcher 6 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,0591 gesetzt wurden:

nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100^0 . .	$[\alpha]_D = 49{,}8^0$	bei 20^0
„ 1 „ „ „ 80^0 . .	„ $= 49{,}1$	„ 20
„ 14tägigem Stehen in der Kälte . .	„ $= 53{,}6$	„ 20.

Wurden dagegen 10 g Raffinose nach Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,156 zu 100 ccm in Wasser gelöst, so war nach 5stündigem Erhitzen auf 100^0 $[\alpha]_D = +20{,}07^0$. (*Tollens*, l. c.; *Scheibler*, B. 18, 1782.)

Scheibler (B. 18, 1781) weist nach, dass das Drehungsvermögen der Raffinose sich weder mit wechselnder Concentration, noch auf Zusatz von Alkohol ändert:

Raffinose aus Rübenzucker:

Wasser	$c = 10$,	$t = 17{,}5^0$,	$[\alpha]_D = +103{,}74^0$
„	„ $= 15$	„ $= 17{,}5$	„ $= +103{,}97$
Alkohol (15proc.) . .	„ $= 10$	„ $= 17{,}5$	„ $= +103{,}9$

Raffinose aus Baumwollsamen:

Wasser	$c = 5$	„ $= 17{,}5$	„ $= +104{,}0$
„	„ $= 10$	„ $= 17{,}5$	„ $= +103{,}9$
„	„ $= 15$	„ $= 17{,}5$	„ $= +103{,}95$.

Undecylacetylmeletriose, $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$. Krystalle vom Schmelzpunkt 99 bis 101°.

Alkohol $c = 8{,}1988$, $t = 17^0$, $[\alpha]_D = +92{,}2^0$.
(*Scheibler* u. *Mittelmeier*, B. 23, 1443.)

Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. Rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 147 bis 148°.

Für wässerige Lösung ist:

$$[\alpha]_D = +83 + 0{,}07014\,p.$$

(*Villiers*, Bull. 27, 98; *Alechin*, Russ. phys.-ch. Ges. 21, 420.)

Wasser . . . $[\alpha]_D = +88{,}15^0$.
(*Bourquelot*, *Hérissey*, J. pharm. chim. [6] 4, 385.)

Acetat, $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$. Monokline Prismen. Schmelzpunkt 117°.

Benzol . . . $c = 6{,}243$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 110{,}44^0$. (*Alechin*.)

Lupeose, β-Galactan, $C_{24}H_{42}O_{21} + H_2O$(?). Amorph.

Ein bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknetes Präparat ergab:

Wasser $p = 5$, $t = 22^0$, $[\alpha]_D = +138^0$.

Für drei verschiedene Präparate, die bei 110 bis 115° getrocknet waren, wurde früher (*Steiger*, Landw. Vers.-Stat. 36, 423 und Zeitschr. f. physiol. Ch. 11, 372) das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = +148{,}7^0,\quad [\alpha]_D = +149{,}8^0,\quad [\alpha]_D = +147{,}2^0$$

gefunden. Nimmt man an, dass die bei 100° getrocknete Substanz noch 1 Mol. Krystallwasser enthält, so würden die letzten drei Werthe mit dem für wasserfreie Lupeose berechneten Drehungsvermögen ziemlich gut übereinstimmen. (*Schulze*, B. 25, 2218.)

Trehalum, $C_{24}H_{42}O_{21}$, aus der Trehala.

$p = 0{,}261$ bis $0{,}365$, $t = 18^0$, $[\alpha]_D = +179^0$.
(*Scheibler*, *Mittelmeier*, B. 26, 1331.)

Gentianose, $C_{36}H_{66}O_{31}$(?). Täfelchen vom Schmelzpunkt 210°.

Eine heiss bereitete wässerige Lösung zeigte . . $t = 18^0$, $[\alpha]_D = +65{,}7^0$
„ kalt „ „ „ „ . . „ $= 18^0$, „ $= +33{,}36$.
(*Meyer*, Z. physiol. Ch. 6, 135.)

Stachyose, $C_{36}H_{64}O_{32}$. In den Knollen von *Stachys tubifera*. Krystalle.

Wasser . . . $c = 9$ (Amorphe Substanz), $[\alpha]_D = +146{,}7^0$
„ . . . „ $= 9{,}5$ („ „), „ $= +148{,}8$
„ . . . „ $= 9$ (Krystall. „), „ $= +148{,}1$.
(*Planta* u. *Schulze*, B. 23, 1692; 24, 2705.)

21. Kohlehydrate, $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Amorphe lösliche Stärke. Aus Kartoffelstärke durch Erhitzen mit Glycerin, Wasser, verdünnten Säuren etc. (*Zulkowsky*, B. 13, 1398; *Béchamp*, C. r. 39, 653; *Musculus*, *Gruber*, C. r. 86, 1459 u. A.)

Wasser, $c = 2{,}533$, $[\alpha]_j = +206{,}8^0$. (*Zulkowsky*, l. c.)
„ „ $= 2{,}215$, $t = 17{,}5^0$, $[\alpha]_j = 211{,}50^0$, hieraus ber. $[\alpha]_D = 189{,}98^0$
„ „ $= 3{,}995$, „ $= 17{,}5$, „ $= 211{,}97$, „ „ „ $= 190{,}24$.
(*Salomon*, J. pr. Ch. [2] 28.)

Andere Autoren geben das Drehungsvermögen an zu $[\alpha]_j = +216^0$ (*Musculus*, J. 1879, S. 835), $[\alpha]_j = +211^0$ (*Béchamp*, C. r. **39**, 653), $[\alpha]_j = +216^0$, $[\alpha]_D = +202^0$ (*Brown*, *Morris*, *Millar*, J. chem. Soc. **71**, 114).

Dextrine.

Krystallisirte lösliche Stärke, Amylodextrin. Entsteht bei Einwirkung kalter, verdünnter Salzsäure oder heisser 90proc. Essigsäure auf Stärke und scheidet sich beim Gefrieren seiner wässerigen Lösung krystallinisch ab. (*Musculus*, Z. f. Ch. 1869, S. 446.) *Brown* und *Morris* (J. chem. Soc. **55**, 452) haben das Moleculargewicht zu $C_{12}H_{22}O_{11} + 6\,C_{12}H_{20}O_{10}$ bestimmt und geben das Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +206{,}5^0$ an.

Achroodextrin. Nach den Angaben verschiedener Autoren giebt es mehrere isomere Dextrine, die sich unter verschiedenen Bedingungen aus Stärke bilden. *Musculus* u. *Gruber* (Z. physiol. Ch. **2**, 188) unterscheiden drei Arten:

α-Modification $[\alpha] = +210^0$
β- „ „ $= +190$
γ- „ „ $= +150$.

Nach *O'Sullivan* (Bull. **32**, 494) giebt es vier verschiedene Arten, die aber gleiches Drehungsvermögen zeigen. Dasselbe wird übereinstimmend zu $[\alpha]_j = +215$ bis 217^0 angegeben.

Brown u. *Heron* (L. A. **199**, 243) geben an: $[\alpha]_j = +216^0$.

L. Schulze (J. pr. Ch. [2] **28**, 327) bestimmt das Drehungsvermögen eines sorgfältig gereinigten Dextrins zu $[\alpha]_D = +186^0$.

Lustgarten fand (Monatsh. f. Ch. **2**, 626) für ein Dextrin, das aus Dinitroglycogen erhalten war: $p = 12{,}175$, $t = 27^0$, $[\alpha]_D = +194{,}0^0$.

Das Drehungsvermögen des Dextrins wird durch Säure erhöht:

Wasser $c = 3{,}714$, $t = 17{,}5^0$, $[\alpha]_j = +215{,}06^0$.
Schwefelsäure, 0,4proc. „ $= 1{,}064$, „ $= 17{,}5$, „ (sofort) $= +216{,}5^0$.
„ (am folgd. Tage) $= +220{,}5^0$.
(*Salomon*, J. pr. Ch. [2] **28**, 42.)

Ein Achroodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$, $[\alpha]_D = +183^0$, wird von *Lintner* u. *Düll* (Z. f. Brauwes. **17**, 339) angegeben.

Maltodextrin. Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase oberhalb 65^0. $[\alpha]_j = +169{,}9$ bis $173{,}4^0$ (*Herzfeld*, B. **12**, 2120). $[\alpha]_j = +164{,}2^0$ (*Bondonneau*, Bl. **25**, 5).

Umfangreiche Arbeiten über Einwirkung von Diastase auf Stärke, speciell über Maltodextrin, wurden von *Brown* u. *Morris* (L. A. **231**, 72), sowie *Brown*, *Morris* u. *Millar* (J. chem. Soc. **71**, 72, 109, 115) veröffentlicht.

Künstliches Dextrin. Aus Glucose, Schwefelsäure und Alkohol.

$[\alpha]_D = +131$ bis 134^0. (*Musculus* u. *Meyer*, Z. physiol. Ch. 5, 122.)
$[\alpha]_j = +123^0$. (*König* u. *Schubert*, Monatsh. f. Ch. 6, 746; 7, 455.)

Gährungsgummi (Dextran, Viscose). Entsteht bei der Milchsäuregährung des Rohrzuckers.

$[\alpha]_D = +230^0$. (*Stohmann* u. *Langbein*, J. pr. Ch. [2] 45, 305.)

β-Galactan. Aus *Lupinus luteus.*

Wasser . . . $c = 10$, $[\alpha]_D = +148{,}7^0$. (*Steiger*, B. 19, 829.)
„ . . . „ $= 3{,}082$, $t = 15^0$, $[\alpha]_D = +148{,}6^0$.
(*Schulze* u. *Steiger*, L. V. St. 36, 423.)

Zeigt keine Birotation. Das Drehungsvermögen ändert sich sehr wenig mit der Concentration.

γ-Galactan. In der Runkelrübe.

Wasser . . . $c = 10$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +238^0$. (*Lippmann*, B. 20, 1001.)

α-Galactin. In den Samen der Leguminosen.

$[\alpha]_D = +84{,}6^0$. (*Müntz*, C. r. 94, 453.)

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$. In der Leber des Menschen und der Pflanzenfresser. Die älteren Angaben über das Drehungsvermögen des Glycogens schwanken in sehr weiten Grenzen. Sorgfältige Beobachtungen machte *Külz* (Jahresber. f. Thierchemie 1880, S. 81; Arch. f. ges. Physiologie 24, 35). Er giebt an, dass die Concentration ohne erheblichen Einfluss ist und findet als Mittel von 18 Ablesungen $[\alpha]_j$ zu $+211^0$. (Stärkere Concentrationen als $p = 0{,}6$ lassen sich nicht anwenden.) *Landwehr* (Z. physiol. Ch. 8, 171) fand für Glycogen aus Hundeleber für $t = 18^0$, $[\alpha]_D = +213{,}3^0$. Weitere Angaben sind:

$[\alpha]_D = +196{,}33^0$. (*Huppert*, B. 27, Ref. 85.)
„ $= +200{,}2$. (*Kramer*, Z. f. Biol. 24, 100.)

Cellulose. Nach *Levallois* (Bll. 43, 85) in Kupferoxydammoniaklösung linksdrehend. Dagegen giebt *Béchamp* (B. 18, Ref. 113) die Richtung der Drehung als wechselnd an.

Graminin. Kommt in verschiedenen Pflanzen (z. B. *Trisetum alpestre*) vor. Weisses Pulver vom Schmelzpunkt 209°.

Wasser . . . $p = 5$, $t = 12^0$, $[\alpha]_D = -38{,}89^0$.
(*Ekstrand* u. *Johanson*, B. 21, 594.)

Inulin. Findet sich in den Wurzeln verschiedener Pflanzen. Sphärokrystallinische Kügelchen. Schmelzpunkt 160°.

Die älteren Angaben über das Drehungsvermögen schwanken zwischen — 26 und — 72,42°. *Kiliani* (L. A. 205, 145) fand:

Inulin aus	Gelöst in	p	t	$[\alpha]_D$
Inula Helenium . .	Wasser von 100°, mit kaltem Wasser verdünnt	1,5122	23°	— 36,66°
Dahlia variabil. . .	„ „	0,9172	20	— 37,15
„ „ . .	wenig Kalilauge, dann verd.	1,7456	20	— 34,10

Lescoeur und *Morelle* (Bll. **32**, 418) fanden:

Wasser . . . $[\alpha]_D = -36{,}94^0$.

Haller (C. r. **116**, 514) giebt an:

Wasser $c = 7{,}25$, $[\alpha]_D = -38{,}8^0$.

Temperatur und Concentration scheinen keinen Einfluss zu haben. (*Haller*.)

Wasser . . $p = 2$, $[\alpha]_D = -37{,}27^0$. (*Wallach*, L. A. **234**, 368.)

Inuleïn.

Wasser . . $c = 6{,}6$, $[\alpha]_D = -29{,}6^0$. (*Haller*, C. r. **116**, 514.)

Pseudo-Inulin.

Wasser . . $c = 6{,}64$, $[\alpha]_D = -32{,}2^0$. (*Haller*, l. c.)

Beide letzteren Substanzen wurden aus *Helianthus tuberosus* gewonnen.

Irisin, Phleïn. In den Knollen von *Iris Pseud-Acorus*. Schmelzpunkt 218°.

Wasser . . . $p = 10$, $t = 16^0$, $[\alpha]_D = -51{,}54^0$
„ $= 10$, „ $= 16$, „ $= -51{,}15$
„ $= 5$, „ $= 16$, „ $= -51{,}55$
„ $= 2$, „ $= 22$, „ $= -49{,}90$.
(*Wallach*, L. A. **234**, 367.)

Aus Iris $p = 5$, $[\alpha]_D = -52{,}34^0$
„ Phleum „ $= 5$, „ $= -48{,}12$.
(*Ekstrand*, *Johanson*, B. **20**, 3311.)

Lävosin. In Getreidearten. Schmelzpunkt 160°.

Wasser . . . $p = 5$, $[\alpha]_D = -36^0$. (*Tanret*, Bll. [3] 5, 724.)

Lävulan. In der Rübenzuckermelasse. Schmelzpunkt 250°.

Wasser $c = 5$ bis 30, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -221^0$. (*Lippmann*, B. **14**, 1511.)

Die Temperatur ist ohne Einfluss.

Sinistrin. In Meerzwiebeln.

$[\alpha]_D = -41{,}4^0$. (*Schmiedeberg*, B. **12**, Ref. 705.)
„ $= -34{,}6^0$. (*Reidemeister*, Jahresber. Thierch. 1881, S. 71.)

Triticin. In der Wurzel von *Triticum repens*.

$[\alpha]_D = -43{,}6^0$. (*Reidemeister*, l. c.)
$p = 5$, „ $= -41{,}07^0$. (*Ekstrand*, *Johanson*, B. **20**, 3317.)

22. Gummiarten.

Arabin, Arabinsäure, $C_{10}H_8O_9$? Hauptbestandtheil des arabischen Gummis, doch ist das letztere ein Gemenge von wenigstens zwei Gummiarten, einer links- und einer rechtsdrehenden. Reines Arabin lässt sich aus Runkelrüben darstellen.

$[\alpha]_D = -98{,}5^0$. (*Scheibler*, B. **1**, 59.)

Holzgummi, Xylan, $C_5H_8O_4$? In Laubhölzern, namentlich in der Birke.

$p = 1$ bis 2, $[\alpha]_D = -84^0$. (*Thomsen*, B. **13**, 2168.)

$[\alpha]_D$ meist $= -70$ bis 85^0. (*Tollens*, Handb. d. Kohlenhydrate II, 202.)

Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$. In der Wurzel der Caryophyllaceen. Kleine Krystalle.

Wasser . . $p = 2{,}907$ (für wasserfreie Substanz), $t = 16^0$, $d^{17,5} = 1{,}0128$, $[\alpha]_D = +211{,}7^0$. (*Planta* u. *Schulze*, B. **23**, 1692.)

23. Campher und Terpene.

Für die Benennung und Eintheilung der nachfolgenden Verbindungen waren die Resultate der grundlegenden Arbeiten *Wallach*'s maassgebend. Die Terpene wurden demnach in vier Gruppen

A. Aliphatische Terpene,
B. Terpan-Gruppe,
C. Camphan-Gruppe,
D. Polyterpene,

eingetheilt, und zu Beginn jeder Gruppe die Kohlenwasserstoffe, darauf folgend die Alkohole, Ketone u. s. w. behandelt.

A. Aliphatische Terpene.

1. Kohlenwasserstoffe.

Licaren, $C_{10}H_{16}$. Siedepunkt 176 bis 178^0.

$d^0 = 0{,}8445$, $t = 20{,}2^0$, $[\alpha]_D = +7{,}85^0$. (*Barbier*, C. r. **116**, 993.)

2. Alkohole.

d-**Licareol,** Coriandrol, $C_{10}H_{17}OH$. Siedepunkt 196 bis 198^0.

$d^0 = 0{,}8820$, $[\alpha]_D^? = +15{,}2$. (*Barbier*, C. r. **116**, 1459.)

Siedepunkt 93 bis 94^0 (15,5 mm).

$d^0 = 0{,}882$, $[\alpha]_D^{20,4} = +15{,}02$. (*Barbier*, Bll. [3] **9**, 914.)

l-**Licareol,** *l*-Linalool, Aurantiol, Lavendol, Nerolol, $C_{10}H_{17}OH$. Siedepunkt 199 bis 200^0.

$d^0 = 0{,}8819$, $d^{15,4} = 0{,}8662$, $[\alpha]_D^{15,4} = -18{,}35^0$. (*Barbier*, C. r. **114**, 674.)

$d^{15} = 0{,}868$, $[\alpha]_D^{15} = -19^0$. (*Morin*, C. r. 92, 998.)

Nach *Barbier* sind Licareol und Linalool nicht identisch. Derselbe giebt an:

l-Linalool. Siedepunkt 98 bis 100⁰ (14 mm).

$d^0 = 0{,}8869$, $[\alpha]_D^{23,4} = -11{,}91^0$. (Bll. [3] 9, 1004.)

d-**Rhodinol,** *d*-Citronellol, $C_{10}H_{17}OH$.

Aus *l*-Linalool-Acetat. Siedepunkt 123⁰ (14 mm).

$d^0 = 0{,}9021$, $[\alpha]_D = +1{,}9^0$. (*Barbier*, Bll. [3] 9, 1004.)

Aus Citronellal. (Formel: $C_{10}H_{19}OH$ angegeben.) Siedepunkt 117⁰ bis 118⁰ (17 mm).

$d^{17,5} = 0{,}8565$, $[\alpha]_D^{17,5} = +4{,}0^0$.

Acetat, $C_{11}H_{20}O_2$. Siedepunkt 119 bis 121⁰ (15 mm).

$d^{17,5} = 0{,}8928$, $[\alpha]_D^{17,5} = +2{,}37$. (*Tiemann*, *Schmidt*, B. 29, 906.)

Identisch mit Rhodinol ist nach *Bertram* und *Gildemeister* (J. pr. Ch. [2] **49**, 185) Geraniol, sowie nach *Bouchardat* (C. r. **116**, 1254) und *Tiemann* u. *Semmler* (B. **26**, 2714) Licarhodol, für welches jedoch *Barbier* (C. r. **116**, 1253) folgende Constanten giebt:

Licarhodol, $C_{10}H_{17}OH$. Siedepunkt 122⁰ (19 mm).

$d^0 = 0{,}8952$, $[\alpha]_D^{20,4} = -0{,}69^0$.

Acetat. Siedepunkt 135⁰ (21,5 mm).

$d^0 = 0{,}9298$, $[\alpha]_D^{19,5} = -0{,}28^0$.

l-**Rhodinol,** *l*-Citronellol, $C_{10}H_{17}OH$.

Aus deutschem Rosenöl. $d^{15} = 0{,}8838$. Siedepunkt 216⁰ (110 bis 120⁰ bei 12 mm).

$[\alpha]_D = -2{,}8^0$. (*Eckart*, Arch. d. Pharm. 229, 355.)

Aus türkischem Rosenöl. $d^0 = 0{,}8896$. Siedep. 124⁰ (16 mm).

$[\alpha]_D = -2{,}62^0$. (*Barbier*, C. r. **117**, 1092.)

Siedepunkt 110⁰ (10 mm).

$d^0 = 0{,}8731$, $[\alpha]_D = -2{,}11^0$. (*Barbier*, *Bouveault*, C. r. **122**, 529.)

$d^{20} = 0{,}8612$, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}33$. (Formel: $C_{10}H_{19}OH$ angegeben.) (*Tiemann*, *Schmidt*, B. 29, 923.)

Aus bulgarischem Rosenöl. $d^{20} = 0{,}8785$. Siedepunkt 224,7⁰.

$[\alpha]_D = -3{,}22^0$. (*Markownikoff*, *Reformatzky*, J. pr. Ch. [2] **48**, 299.)

Aus französischem Geraniumöl. $d^0 = 0{,}8886$. Siedepunkt 124⁰ (14 mm).

$[\alpha]_D = -2{,}5^0$. (*Monnet*, *Barbier*, C. r. **117**, 1093.)

3. Aldehyde.

Citronellal, $C_{10}H_{18}O$. Aus Melissen- und Citronellaöl. Siedepunkt 205 bis 208° (103 bis 105° bei 25 mm).

$d^{17,5} = 0,8538$, $[\alpha]_D^{17,5} = +12,50°$. (*Tiemann, Schmidt*, B. **29**, 905.)

Siedepunkt 202 bis 207°.

$d^{25} = 0,8509$, $[\alpha]_D = +4,8°$. (*Dodge*, B. **23**, Ref. 175 und **24**, Ref. 90.)

B. Terpan-Gruppe.

1. Kohlenwasserstoffe.

d-**Limonen** (Citren, Hesperiden, Carven), $C_{10}H_{16}$. Im Pomeranzenschalen-, Citronen-, Bergamott-, Kümmel-, Erigeron- und Dillöl. Siedepunkt 175 bis 176°. $d^{20} = 0,846$.

Chloroform $p = 14,38$, $d^8 = 1,353$, $[\alpha]_D^8 = +106,8°$.
(*Wallach, Conrady*, L. A. **252**, 144.)

Derivate: Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$. Siedepunkt 97 bis 98° (11 bis 12 mm).

$d^{17,8} = 0,973$, $[\alpha]_D^{17,8} = +39,5°$. (*Wallach*, L. A. **270**, 189.)

Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Rhombisch-hemiëdrische Krystalle. Schmelzpunkt 104°.

Chloroform . . . $p = 14,24$, $d^9 = 1,555$, $[\alpha]_D^9 = +73,27°$.
(*Wallach, Conrady*, L. A. **252**, 145.)

α-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 103 bis 104°.

Chloroform . . . $p = 21,13$, $d^{17} = 1,379$, $[\alpha]_D^{17} = +304,05°$.
(*Wallach*, L. A. **246**, 224.)

Chloroform . . . $p = 13,30$, $d^{9,8} = 1,441$, $[\alpha]_D^{9,8} = +313,4°$.
(*Wallach, Conrady*, L. A. **252**, 145.)

β-Nitrosochlorid. Krystalle. Schmelzpunkt 105 bis 106°.

Chloroform . . . $p = 5,339$, $d^{10,5} = 1,476$, $[\alpha]_D^{10,5} = +240,3°$.
(*Wallach, Conrady*, a. a. O.)

Benzoylnitrosochlorid, $(C_{10}H_{15}NOCl)COC_6H_5$. (Aus beiden Nitrosochloriden entsteht dieselbe Benzoylverbindung.) Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Essigäther . . . $p = 3,46$, $d^{20,5} = 0,906$, $[\alpha]_D^{20,5} = +101,75°$.
(*Macheleidt*, L. A. **270**, 176.)

α-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}(NO)(NHC_6H_5)$. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 112 bis 113°.

Aus α-Nitrosochlorid:

Chloroform . . . $p = 5,35$, $d^{24} = 1,445$, $[\alpha]_D^{24} = +102,19°$.

Aus β-Nitrosochlorid:

Chloroform . . . $p = 7,071$, $d^{19,2} = 1,439$, $[\alpha]_D^{19,2} = +102,25^0$.

Nitroso-α-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}(NO)[N(NO)C_6H_5]$. Krystalle. Schmelzpunkt 142°.

Aether oder Benzol?, $p = 4,208$, $d^{19,8} = 0,805$, $[\alpha]_D^{19,8} = +46,20^0$.

β-Nitrolanilid. Verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 153°.

Aus α-Nitrosochlorid:

Chloroform . . . $p = 5,086$, $d^{24} = 1,447$, $[\alpha]_D^{24} = -88,33^0$.

Aus β-Nitrosochlorid:

Chloroform . . . $p = 5,133$, $d^{19,4} = 1,447$, $[\alpha]_D^{19,4} = -89,39^0$.

(*Wallach*, L. A. **270**, 171 ff.)

α-Nitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}(NO)NH.CH_2C_6H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt 93°.

Chloroform	$p = 7,027$,	$d^{9,5} = 1,459$,	$[\alpha]_D^{9,5}$	$= +163,8^0$
Chlorhydrat, verd. Alkohol	„ $= 3,975$,	$d^{10} = 0,906$,	$[\alpha]_D^{10}$	$= -82,26$
Nitrat, „ „	„ $= 1,034$,	$d^{11} = 0,900$,	$[\alpha]_D^{11}$	$= -81,0$
d-Tartrat, „ „	„ $= 1,133$,	$d^{12,5} = 0,900$,	$[\alpha]_D^{12,5}$	$= -49,93$
l-Tartrat, „ „	„ $= 0,968$,	$d^{10,5} = 0,899$,	$[\alpha]_D^{10,5}$	$= -69,9$

(*Wallach*, *Conrady*, L. A. **252**, 148 ff.)

Hydrochlor-Nitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}HCl(NO)NHCH_2C_6H_5$. Nadeln. Schmelzpunkt 103 bis 104°.

Chloroform . . . $p = 2,403$, $d^{18,5} = 1,47$, $[\alpha]_D^{18,5} = +149,6^0$.

(*Wallach*, L. A. **270**, 192.)

α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}(NO)NC_5H_{10}$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 94°.

Chloroform . . . $p = 3,146$, $d^{11} = 1,475$, $[\alpha]_D^{11} = +67,75^0$.

β-Nitrolpiperidin. Monosymm. Krystalle. Schmelzpunkt 110°.

Aus α-Nitrosochlorid:

Chloroform . . . $p = 3,107$, $d^{9,5} = 1,478$, $[\alpha]_D^{9,5} = -60,48^0$.

Aus β-Nitrosochlorid:

Chloroform . . . $p = 2,1104$, $d^{12} = 1,478$, $[\alpha]_D^{12} = -60,37^0$.

(*Wallach*, *Conrady*, l. c.)

Carvoxim, Isonitrosoterpen, $C_{10}H_{14}NOH$. (Durch HCl-Abspaltung aus α- oder β-Nitrosochlorid.) Krystalle. Schmelzpunkt 72°.

Alkohol . . $p = 4,328$, $d = 0,8025$, $t = 18^0$, $[\alpha]_D = -39,34^0$.

(*Wallach*, L. A. **246**, 227.)

Benzoylverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 96°.

Chloroform . . $p = 5,716$, $d^{21} = 1,4455$, $[\alpha]_D^{21} = -26,97^0$.

(*Wallach*, *Conrady*, l. c.)

Benzoylhydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{14}NO.CO.C_6H_5.HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Essigäther . . . $p = 11{,}866$, $d^{20} = 0{,}926$, $[\alpha]_D^{20} = +9{,}92^0$.
(*Wallach, Macheleidt*, L. A. **270**, 179.)

l-Limonen. Im Fichtennadelöl. Siedep. 175 bis 176°. $d^{20} = 0{,}846$.

Alkohol $p = 6{,}126$, $d^? = 0{,}795$, $[\alpha]_D^? = -105{,}0^0$.
(*Wallach*, L. A. **246**, 222.)

Chloroform $p = 14{,}3$, $d^{10,5} = 1{,}353$, $t = 10{,}5^0$, $[\alpha]^{10,5} = -105^0$.
(*Wallach, Conrady*, l. c.)

Derivate: Chlorhydrat. Siedep. 97 bis 98° (11 bis 12 mm). $d^{16} = 0{,}982$, $[\alpha]_D^{16} = -40{,}0^0$. (*Wallach*, L. A. 270, 189.)

Tetrabromid. Rhombisch-hemiëdrische Krystalle. Schmelzpunkt 104°.

Chloroform $p = 12{,}85$, $d^9 = 1{,}5525$, $[\alpha]_D^9 = -73{,}45^0$.
(*Wallach, Conrady*, l. c.)

α-Nitrosochlorid. Krystalle. Schmelzpunkt 103 bis 104°.

Chloroform $p = 0{,}993$, $d^9 = 1{,}496$, $[\alpha]_D^9 = -314{,}8^0$.

β-Nitrosochlorid. Wollige Nadeln. Schmelzpunkt 100°.

Chloroform $p = 0{,}998$, $d^{9,5} = 1{,}495$, $[\alpha]_D^{9,5} = -242{,}2^0$.
(*Wallach, Conrady*, l. c.)

Benzoylnitrosochlorid. Krystalle. Schmelzp. 109 bis 110°.

Essigäther $p = 4{,}828$, $d^{19,5} = 0{,}911$, $[\alpha]_D^{19,5} = -101{,}84^0$.
(*Macheleidt*, L. A. 270, 176.)

α-Nitrolanilid. Monosymm. Tafeln. Schmelzp. 112 bis 113°.

Chloroform $p = 7{,}344$, $d^{19,4} = 1{,}437$, $[\alpha]_D^{19,4} = -102{,}62^0$.

Nitrosoverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 142°.

Chloroform $p = 4{,}291$, $d^{19,8} = 0{,}804$, $[\alpha]_D^{19,8} = -47{,}82^0$.

β-Nitrolanilid. Verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 153°.

Chloroform $p = 6{,}117$, $d^{19,4} = 1{,}444$, $[\alpha]_D^{19,4} = +87{,}17^0$.

Nitrosoverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 129°. Inactiv.
(*Wallach*, L. A. 270, 185.)

α-Nitrolbenzylamin. Nadeln. Schmelzpunkt 93°.

Chloroform	$p = 6{,}829$,	$d^{9,5} = 1{,}460$,	$[\alpha]_D^{9,5} = -163{,}6^0$
Chlorhydrat, verd. Alkohol	„ $= 3{,}274$,	$d^{10,5} = 0{,}899$,	$[\alpha]_D^{10,5} = +83{,}06$
Nitrat, „ „	„ $= 1{,}019$,	$d^{11,5} = 0{,}898$,	$[\alpha]_D^{11,5} = +81{,}0$
R-Tartrat, „ „	„ $= 1{,}378$,	$d^{12,5} = 0{,}902$,	$[\alpha]_D^{12,5} = +69{,}6$
L-Tartrat, „ „	„ $= 1{,}119$,	$d^{11} = 0{,}901$,	$[\alpha]_D^{11} = +51{,}0$

(*Wallach, Conrady*, l. c.)

Hydrochlornitrolbenzylamin. Nadeln. Schmelzp. 103 bis 104°.

Chloroform . . $p = 2{,}431$, $d^{18,5} = 1{,}469$, $t = 18{,}5^0$, $[\alpha]_D^{18,5} = -147{,}4^0$.
(*Wallach*, L. A. 270, 192.)

α-Nitrolpiperidin. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 94°.

Chloroform $p = 3{,}113$, $d^{11,7} = 1{,}475$, $[\alpha]_D^{11,7} = -67{,}60^0$.

β-Nitrolpiperidin. Monosymm. Krystalle. Schmelzpunkt 110°.

Chloroform $p = 3,051$, $d^{11,5} = 1,476$, $[\alpha]_D^{11,5} = -60,18°$.
(*Wallach*, *Conrady*, l. c.)

Carvoxim. Aus dem Nitrosochlorid (oder aus *d*-Carvol). Schmelzpunkt 72°.

Alkohol $p = 9,846$, $d^{17} = 0,8146$, $[\alpha]_D^{17} = +39,71°$.
(*Wallach*, L. A. **246**, 227.)

Benzoylverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 96°.

Chloroform $p = 5,765$, $d^{17} = 1,4545$, $[\alpha]_D^{17} = +26,47°$.
(*Wallach*, *Conrady*, l. c.)

Benzoylhydrochlorcarvoxim. Krystalle. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Essigäther $p = 3,157$, $d^{19,7} = 0,907$, $[\alpha]_D^{19,7} = -10,58°$.
(*Wallach*, L. A. **270**, 179.)

Goldschmidt und *Freund* (Z. phys. Ch. **14**, 398) stellten folgende Derivate aus *d*-Carvoxim ($[\alpha]_D = +39,62$) dar. Lösungen in Chloroform:

	p	d^t	t	$[\alpha]_D^t$
Carbanilidocarvoxim	2,7205	1,4773	18°	+ 31,67°
Carbo-*o*-toluidocarvoxim . . .	2,7547	1,4755	18	+ 27,40
„ -*m*- „ . . .	2,7402	1,4763	18	+ 29,79
„ -*p*- „ . . .	2,7106	1,4729	20	+ 30,75
Benzoylcarvoxim	9,1058	1,4426	18,5	+ 26,64
o-Toluyl „	9,1942	1,4423	15,5	+ 27,08
m- „ „	10,0169	1,4363	15,5	+ 26,86
p- „ „	9,2950	1,4395	15,5	+ 23,44
Phenacetylcarvoxim	7,7806	1,4378	22	+ 40,63
o-Brombenzoylcarvoxim . . .	5,4687	1,4729	22	+ 25,96
m- „ „ „ . . .	5,5132	1,4692	23,5	+ 18,24
p- „ „ „ . . .	5,4965	1,4709	23	+ 14,90
o-Nitro „ „ . . .	4,5575	1,4647	23	0,0
m- „ „ „ . . .	4,5845	1,4625	23,5	+ 20,68
p- „ „ „ . . .	4,5648	1,4656	22,5	+ 17,33

d-**Sylvestren**, $C_{10}H_{16}$. Im schwedischen und russischen Terpentinöl. Flüssig. Siedepunkt 175 bis 176°.

$d^{16} = 0,8510$, $[\alpha]_D^{16} = +19,5°$. (*Atterberg*, B. **10**, 1206.)

Sdp. 171°. $d^{15} = 0,8653$, $[\alpha]_D^{15} = +17°$. (*Tilden*, J. chem. Soc. **33**, 80.)

Chloroform . . . $p = 14,316$, $d^{10} = 1,351$, $[\alpha]_D^{10} = +66,32°$.
(*Wallach*, *Conrady*, L. A. **252**, 149.)

Derivate: Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}$, 2 HCl. Monosymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 72°.

Chloroform . . . $p = 14,20$, $d^8 = 1,4235$, $[\alpha]_D^8 = +18,99°$.

Dihydrobromid, $C_{10}H_{16}$, 2 HBr. Monosymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 72°.

Chloroform . . . $p = 4{,}359$, $d^{9,5} = 1{,}499$, $[\alpha]_D^{9,5} = +17{,}89°$.

Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Monosymm. Krystalle. Schmelzp. 135°.

Chloroform . . . $p = 4{,}338$, $d^{9,5} = 1{,}517$, $[\alpha]_D^{9,5} = +73{,}74°$.

Nitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}NONH . C_7H_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 71°.

Chloroform . . . $p = 1{,}908$, $d^{6,5} = 1{,}495$, $[\alpha]_D^{6,5} = +185{,}6°$.

Nitrolbenzylaminchlorhydrat, $C_{10}H_{16}NONHC_7H_7HCl$. Krystalle.

Verd. Alkohol . . $p = 1{,}571$, $d^{7,5} = 0{,}904$, $[\alpha]_D^{7,5} = +79{,}2°$.

(*Wallach*, *Conrady*, l. c.)

l-Sylvestren. Aus *Pinus Abies*. Flüssig. Siedepunkt 170,3°.

$d^{10} = 0{,}8664$, $[\alpha]_D^{10} = -18{,}3°$. (*Kuriloff*, J. pr. Ch. [II] **45**, 126.)

d-Phellandren, $C_{10}H_{16}$. Im Bitterfenchelöl, Elemi-Oel und Harz. Flüssig. Siedepunkt 171 bis 172°.

$d^{10} = 0{,}8558$, $[\alpha]_D^{10} = +17{,}64°$. (*Pesci*, B. **19**, Ref. 874.)

Derivate: Diphellandren, $C_{20}H_{32}$. Durch 20stündiges Erhitzen von Phellandren auf 140 bis 150°. Schmelzpunkt 86°.

Chloroform $c = 5{,}65$, $[\alpha]_D = +82{,}9°$. (*Pesci*, l. c.)

Nitrit, $C_{10}H_{16}(NO)NO_2$. Schmelzpunkt 94°.

Chloroform $[\alpha]_D = -183{,}5°$. (*Pesci*, l. c.)

d-Menthen (Hydromenthen), $C_{10}H_{18}$. Durch Wasserabspaltung aus l-Menthol. Flüssig. Siedepunkt 167,4°.

$d^{20} = 0{,}8073$, $[\alpha]_D^{20} = +10{,}66°$. ($[\alpha]_j = +13{,}25$.)

(*Atkinson*, *Yoshida*, J. chem. Soc. **41**, 53.)

Sdp. 167 bis 168°. $d^{20} = 0{,}814$, $[\alpha]_D^{20} = +26{,}40°$.

(*Sieker*, *Kremers*, Americ. Chem. J. **14**, 291.)

Sdp. 167 bis 168°. $[\alpha]_D = +53{,}53°$.

(*Slavinsky*, J. russ. chem. Ges. **29**, 118.)

l-Menthen. Durch Salzsäureabspaltung aus rechtsdrehendem Menthylchlorid. Flüssig. Siedepunkt 170 bis 171°.

$d^{20} = 0{,}816$, $[\alpha]_D = -34{,}3°$. (*Berkenheim*, B. **25**, 690.)

2. Alkohole.

l-Menthol, Menthacampher, $C_{10}H_{19}OH$. Im Pfefferminzöl. Krystalle. Schmelzpunkt 42°. Siedepunkt 211,5°.

Alkohol . . . $c = 10$, $[\alpha]_D^{18} = -50{,}1°$ } (*Arth*, Ann. chim. phys.
„ . . . „ $= 5$, $[\alpha]_D^{22} = -49{,}4$. } [6] **7**, 438.)

„ . . . $p = 20$, $d^{20} = 0{,}8115$, $[\alpha]_D^{20} = -49{,}35°$

„ . . . „ $= 10$, $d^{20} = 0{,}8845$, $[\alpha]_D^{20} = -50{,}59$.

(*Beckmann*, L. A. **250**, 327.)

Für Menthol amerikanischer Herkunft giebt *Long* (Chem. Centralbl. 1892, II, 525) folgende Zahlen ($q = 30$ bis 92):

Geschmolzen . . . $d_4^{44,6} = 0{,}8810$, $t = 46^0$, $[\alpha]_D = -49{,}86^0$.

Alkohol . . . $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -48{,}247 - 0{,}011\,108\,q - 0{,}000\,018\,70\,q^2$
Benzol. . . . $t = 20^0$, „ $= -49{,}495 - 0{,}025\,634\,q - 0{,}000\,840\,3\,q^2 + 0{,}000\,011\,02\,q^3$
Eisessig . . . $t = 20^0$, „ $= -47{,}711 - 0{,}006\,386\,q - 0{,}000\,071\,42\,q^2$

Derivate: Carbonat, $(C_{10}H_{19})_2CO_3$. Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzpunkt 105°.

Benzol $p = 2{,}021$, $[\alpha]_D^{21} = -92{,}52^0$. (*Arth*, l. c., p. 470.)

Urethan, $C_{10}H_{19}O.CO.NH_2$. Rhombische Nadeln. Schmelzpunkt 165°.

Chloroform . . . $p = 0{,}58$, $[\alpha]_D^{21} = -85{,}11^0$. (*Arth*, l. c., p. 464.)

Bernsteinsäuremonoester, $COOH.C_2H_4.COOC_{10}H_{19}$. Krystalle. Schmelzpunkt 62°.

Benzol $p = 1{,}375$, $[\alpha]_D^{20} = -59{,}63^0$. (*Arth*, l. c., p. 483.)

Bernsteinsäurediester, $C_2H_4(COOC_{10}H_{19})_2$. Rhomb. Octaëder. Schmelzpunkt 62°.

Benzol $p = 1{,}87$, $[\alpha]_D^{20} = -81{,}52^0$. (*Arth*, l. c., p. 482.)

Phtalsäuremonoester, $C_6H_4(COOH)(COOC_{10}H_{19})$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt 110°.

Benzol $p = 1{,}575$, $[\alpha]_D^{20} = -105{,}55^0$. (*Arth*, l. c., p. 488.)

Phtalsäurediester, $C_6H_4(COOC_{10}H_{19})_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 133°.

Benzol $p = 2{,}006$, $[\alpha]_D^{20} = -94{,}72^0$. (*Arth*, l. c., p. 486.)

Benzoësäureester, $C_6H_5.COOC_{10}H_{19}$. Krystalle. Schmelzp. 53 bis 54°.

Benzol $p = 0{,}953$, $[\alpha]_D^{20} = -90{,}92^0$. (*Arth*, l. c., p. 481.)
Alkohol $p = 20$, $d^{20} = 0{,}8312$, $[\alpha]_D^{20} = -86{,}41^0$.
(*Beckmann*, *Pleissner*, L. A. **262**, 33.)
„ $p = 20$, $[\alpha]_D = -90{,}72^0$.
(*Beckmann*, J. pr. Ch. [II] **55**, 17.)

Goldschmidt u. *Freund* (Z. physikal. Ch. **14**, 397) stellten folgende Derivate aus Menthol ($[\alpha]_D = -50{,}1$) dar:

	p	d^t	t	$[\alpha]_D^t$
Phenylcarbaminsäureester . .	5,6085	1,4486	20°	— 77,21°
o-Tolyl „ „ . .	5,6157	1,4436	21	— 65,88
m- „ „ „ . .	5,5791	1,4428	21,5	— 71,43
p- „ „ „ . .	5,6177	1,4437	21	— 72,36

d-**Terpineol**, $C_{10}H_{17}OH$.

a) Flüssig. Siedepunkt 213,7 bis 217,7°, $d^{19,5} = 0,9189$.

$[\alpha]_D^{19,5} = +48,4°$. (*Flawitzky*, B. 20, 1959.)

b) Krystallinisch. Schmelzpunkt 32°, Siedepunkt 120° (20 mm). Im überschmolzenen Zustande $[\alpha]_D = +19,08°$.

Alkohol . . $[\alpha]_D = +85,53°$. (*Lafont*, Ann. chim. phys. [6] 15, 204.)

l-**Terpineol.**

a) Flüssig. Siedepunkt 217,7 bis 220,7°, $d^{18} = 0,9201$.

$[\alpha]_D^{18} = -56,2°$. (*Flawitzky*, B. 12, 2355.)

In alkoholisch-schwefelsaurer Lösung sinkt das Drehungsvermögen rasch und kann schliesslich ganz verschwinden. (*Flawitzky.*)

Siedepunkt 218 bis 223°, $d^0 = 0,961$, $[\alpha]_D = -64,05$.
(*Buchardat*, *Lafont*, C. r. 102, 435.)

b) Fest. Schmelzpunkt 32°, Siedepunkt 220°.
Im überschmolzenen Zustande $d^0 = 0,9533$, $[\alpha]_D = -80°$.

Alkohol . . $[\alpha]_D = -92,32°$. (*Lafont*, Ann. chim. phys. [6] 15, 186, 204.)

Schmelzpunkt 32°, Siedepunkt 215 bis 218°.

$[\alpha]_D = -117,5$. (*Ertschikowsky*, J. russ. chem. Ges. 28, 132.)

Derivate: Formiat, $C_{10}H_{17}OCOH$. Flüssig. Siedepunkt 135 bis 138° (40 mm).

$d^0 = 0,9986$, $[\alpha]_D = -69,25°$. (*Lafont*, Bll. 49, 325.)

Isopulegol. Siedepunkt 91° (13 mm).

$d^{17,5} = 0,9154$, $[\alpha]_D^{17,5} = -2,66°$. (*Tiemann*, *Schmidt*, B. 29, 903.)

3. Aminbasen.

d-**Menthylamin**, $C_{10}H_{19}NH_2$. Flüssig. Siedepunkt 206 bis 207°. Durch Reduction des Oxims.

Alkohol $p = 10,78$, $d_0^0 = 0,8749$, $[\alpha]_D = -9,26°$. (*Negoworoff*, B. 25, 621).

Aus *l*-Menthon durch Ammoniumformiat. Flüssig. Siedp. 205°.

$d^6 = 0,866$, $[\alpha]_D^6 = +14\,71°$. (*Wallach*, *Binz*, L. A. 276, 324).

Alkohol $c = 12,7016$, $[\alpha]_D^? = +8,22°$. (*Binz*, Z. phys. Ch. 12, 727.)

Derivate: Die nachfolgenden Bestimmungen sind sämmtlich von *Binz* (Z. phys. Ch. 12, 727) ausgeführt worden.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 . HCl$. Prismen. Schmelzpunkt 189°.

Wasser $p = 2,77$, $d^{15} = 1,0022$, $[\alpha]_D^{15} = +17,24°$

Aether „ $= 1,71$, $d^9 = 0,73$, $[\alpha]_D^8 = +8,34°$.

Das Drehvermögen der Lösung ändert sich mit der Zeit nicht.

Bromhydrat. Nädelchen. Schmelzpunkt 224°.

Wasser $p = 1{,}30$,	$d^{14} = 1{,}03$,	$[\alpha]_D^{14}$	$= +13{,}83^0$
Aether „ $= 1{,}36$,	$d^{12,5} = 0{,}729$,	$[\alpha]_D^{12,5}$	$= +\ 5{,}26^0$.

Jodhydrat. Krystalle. Schmelzp. 270° (unter Zersetzung).

Wasser $p = 2{,}75$,	$d^{14,5} = 1{,}009$,	$[\alpha]_D^{14,5}$	$= +11{,}79^0$.

Formylverbindung, $C_{10}H_{19}NH.COH$. Krystalle. Schmelzpunkt 116 bis 117°.

Essigäther . .	$p = 1{,}83$,	$d^{12} = 0{,}9132$,	$[\alpha]_D^{12}$	$= +50{,}89^0$
„ . .	„ $= 1{,}809$,	$d^{12} = 0{,}9128$,	$[\alpha]_D^{12}$	$= +49{,}98$
Chloroform . .	„ $= 5{,}39$,	$d^{4} = 1{,}458$,	$[\alpha]_D^{4}$	$= +54{,}11$
„ . .	„ $= 5{,}36$,	$d^{5} = 1{,}459$,	$[\alpha]_D^{5}$	$= +53{,}96$
Holzgeist . .	„ $= 7{,}16$,	$d^{11} = 0{,}812$,	$[\alpha]_D^{11}$	$= +63{,}30$

Acetylverbindung, $C_{10}H_{19}NH.COCH_3$. Prismen. Schmelzpunkt 166 bis 167°.

Essigäther . .	$p = 1{,}77$,	$d^{13} = 0{,}9124$,	$[\alpha]_D^{13}$	$= +44{,}71^0$
„ . .	„ $= 1{,}42$,	$d^{10} = 0{,}9132$,	$[\alpha]_D^{10}$	$= +45{,}48$
Chloroform . .	„ $= 4{,}40$,	$d^{5} = 1{,}468$,	$[\alpha]_D^{5}$	$= +50{,}57$
„ . .	„ $= 1{,}89$,	$d^{4} = 1{,}493$,	$[\alpha]_D^{4}$	$= +51{,}84$
Holzgeist . .	„ $= 5{,}39$,	$d^{10} = 0{,}810$,	$[\alpha]_D^{10}$	$= +48{,}80$

Propionylverbindung, $C_{10}H_{19}NH.COC_2H_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 150°.

Essigäther . .	$p = 1{,}84$,	$d^{12} = 0{,}9134$,	$[\alpha]_D^{12}$	$= +40{,}45^0$
„ . .	„ $= 1{,}807$,	$d^{12} = 0{,}913$,	$[\alpha]_D^{12}$	$= +39{,}56$
Chloroform . .	„ $= 5{,}51$,	$d^{8} = 1{,}453$,	$[\alpha]_D^{8}$	$= +45{,}14$
„ . .	„ $= 2{,}7$,	$d^{8} = 1{,}449$,	$[\alpha]_D^{8}$	$= +46{,}48$
Holzgeist . .	„ $= 7{,}19$,	$d^{9} = 0{,}8125$,	$[\alpha]_D^{9}$	$= +54{,}30$

Butyrylverbindung, $C_{10}H_{19}NH.COC_3H_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 105°.

Essigäther . .	$p = 1{,}78$,	$d^{13,5} = 0{,}9114$,	$[\alpha]_D^{13,5}$	$= +35{,}64^0$
Chloroform . .	„ $= 4{,}88$,	$d^{6} = 1{,}457$,	$[\alpha]_D^{6}$	$= +40{,}59$.

l-Menthylamin. Flüssig. Siedepunkt 204°. $d_0^0 = 0{,}8685$.

Alkoholische Lösung. c? $[\alpha]_D = -33^0$. (*Andres*, *Andreeff*, B. **25**, 620.)

Siedepunkt 205°. $d^7 = 0{,}860$.

Ohne Lösungsmittel, $[\alpha]_D^7 = -38{,}07$. (*Wallach*, *Binz*, L. A. **276**, 323.)

Alkohol, $c = 11{,}269$, $[\alpha]_D^? = -31{,}90$. (*Binz*, Z. phys. Ch. **12**, 728.)

Derivate: Chlorhydrat. Krystalle. Zersetzt sich über 270°.

Wasser	$p = 2{,}99$,	$d^{19} = 1{,}001$,	$[\alpha]_D^{19}$	$= +35{,}66^0$
„	„ $= 3{,}2$,	$d^{20} = 0{,}998$,	$[\alpha]_D^{20}$	$= +35{,}56$.

Bromhydrat. Nadeln. Zersetzung siehe über 200°.

Wasser $p = 2,963$, $d^{12} = 1,007$, $[\alpha]_D^{12} = -29,32°$.

Jodhydrat. Krystalle. Zersetzung siehe über 200°.

Wasser $p = 2,79$, $d^{12} = 1,009$, $[\alpha]_D^{12} = -24,72°$.

Formylverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 102°.

Essigäther . .	$p = 2,19$,	$d^{10,5} = 0,913$,	$[\alpha]_D^{10,5} = -76,44°$
„ . .	„ $= 2,17$,	$d^{11} = 0,9135$,	$[\alpha]_D^{11} = -76,49$
Chloroform . .	„ $= 5,25$,	$d^{6} = 1,457$,	$[\alpha]_D^{6} = -83,78$
„ . .	„ $= 5,22$,	$d^{8,5} = 1,4555$,	$[\alpha]_D^{8,5} = -82,97$
„ . .	„ $= 1,39$,	$d^{8,5} = 1,486$,	$[\alpha]_D^{8,5} = -82,09$
Holzgeist . .	„ $= 7,44$,	$d^{10} = 0,8131$,	$[\alpha]_D^{10} = -83,43$.

Acetylverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 143 bis 144°.

Essigäther . .	$p = 2,16$,	$d^{13} = 0,9118$,	$[\alpha]_D^{13} = -76,27°$
„ . .	„ $= 2,06$,	$d^{13} = 0,9117$,	$[\alpha]_D^{13} = -76,89$
Chloroform . .	„ $= 5,36$,	$d^{9} = 1,4525$,	$[\alpha]_D^{9} = -81,73$
„ . .	„ $= 5,34$,	$d^{10} = 1,4515$,	$[\alpha]_D^{10} = -81,90$
„ . .	„ $= 1,48$,	$d^{9} = 1,483$,	$[\alpha]_D^{9} = -82,29$
Holzgeist . .	„ $= 2,52$,	$d^{9} = 0,805$,	$[\alpha]_D^{9} = -83,64$
„ . .	„ $= 7,38$,	$d^{10} = 0,8133$,	$[\alpha]_D^{10} = -85,67$

Propionylverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 88 bis 89°.

Essigäther . .	$p = 2,13$,	$d^{13} = 0,911$,	$[\alpha]_D^{13} = -67,26°$
Chloroform . .	„ $= 5,09$,	$d^{8} = 1,462$,	$[\alpha]_D^{5} = -67,53$
Holzgeist . .	„ $= 8,93$,	$d^{6} = 0,8148$,	$[\alpha]_D^{8} = -78,02$
Alkohol . . .	„ $= 2,6$,	$d^{9} = 0,8045$,	$[\alpha]_D^{9} = -76,02$

Butyrylverbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 80°.

Essigäther . .	$p = 2,22$,	$d^{12} = 0,9122$,	$[\alpha]_D^{12} = -63,58°$
„ . .	„ $= 2,19$,	$d^{12,5} = 0,9119$,	$[\alpha]_D^{12,5} = -64,75$
Chloroform . .	„ $= 4,47$,	$d^{4} = 1,464$,	$[\alpha]_D^{4} = -72,10$
„ . .	„ $= 2,69$,	$d^{4} = 1,479$,	$[\alpha]_D^{4} = -70,87$

(Alle obigen Bestimmungen von *Binz*, Z. phys. Ch. **12**, 727.)

Base $C_{20}H_{35}ClN_2$ wurde von *Wallach* beim Behandeln von Iso-*l*-menthonoxim in Chloroformlösung mit PCl_5 erhalten. Schmelzp. 59 bis 60°.

Alkohol $p = 2,17$, $d^{20} = 0,7975$, $[\alpha]_D^{20} = -186,35°$. (*Wallach*, L. A. **278**, 306.)

4. Ketone.

d-**Menthon**, $C_{10}H_{18}O$. Aus Menthol durch Oxydation. Flüssig. Siedepunkt 208°.

$d^{12} = 0,9000$, $[\alpha]_D^{12} = +28,14°$. (*Beckmann*, L. A. **250**, 338.)

Derivate: Oxim, $C_{10}H_{18}NOH$. Dickflüssiges Oel.

Alkohol $p = 20$, $d^{20} = 0{,}8250$, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}85$. (*Beckmann*, l. c.)

„ „ $= 20$, $d^? = 0{,}8199$, $[\alpha]_D^? = -9{,}21$. (*Negoworoff*, B. 25, 620.)

Oximchlorhydrat, $C_{10}H_{18}NOH.HCl$. Schmelzpunkt 95 bis 100°.

Alkohol $p = 10$, $d^? = 0{,}8170$, $[\alpha]_D^? = -24{,}48°$. (*Beckmann*, l. c.)

Dibrommenthon, $C_{10}H_{16}Br_2O$. Schmelzpunkt 79 bis 80°.

Tetrachlorkohlenstoff, $p = 3{,}05$, $[\alpha]_D = +199{,}4°$.
(*Beckmann*, *Eickelberg*, B. 29, 418.)

l-Menthon. Flüssig. Siedepunkt 206,3°; 207°.

$d^{20} = 0{,}8972$, $[\alpha]_D = +17{,}02°$ (berechnet aus $[\alpha]_j = +21{,}16$).
(*Alkinson*, *Yoshida*, J. Ch. Soc. 41, 50.)

$d^{12} = 0{,}8960$, $[\alpha]_D^{12} = -28{,}18°$. (*Beckmann*, l. c.)

$d^{24} = 0{,}8934$, $[\alpha]_D^{24} = -27{,}67°$. (*Binz*, Z. phys. Ch. 12, 727.)

Derivate: Oxim. Krystalle. Schmelzpunkt 58°.

Alkohol, $p = 20$, $d^{20} = 0{,}8220$, $[\alpha]_D^{20} = +40{,}7$ bis $+42{,}0°$

„ „ $= 10$, $d^{20} = 0{,}7998$, $[\alpha]_D^{20} = +42{,}51°$.

Oximchlorhydrat. Krystalle. Schmelzp. 118 bis 119°.

Alkohol $p = 10$, $d^{20} = 0{,}8175$, $[\alpha]_D^{20} = -61{,}16°$. (*Beckmann*, l. c.)

Isooxim. Schmelzpunkt 119 bis 120°, Siedepunkt 295°.

Alkohol, $p = 24$, $d^{21} = 0{,}827$, $[\alpha]_D^{21} = -52{,}25°$. (*Binz*, L. A. 277, 157.)

Tanaceton (Thujon?), $C_{10}H_{16}O$. Im Oel von Tanacetum vulgare und anderen Oelen. Flüssig. Siedepunkt 84,5° (13 mm).

$d^{20} = 0{,}9126$, α_D für 2 dm $= +38{,}5$, woraus $[\alpha]_D = +21{,}1°$.
(*Semmler*, B. 25, 3344.)

Pulegon (Puleon), $C_{10}H_{16}O$. Aus Mentha pulegium (Puleiöl). Flüssigkeit vom Siedepunkt 222 bis 223°.

$d^{23} = 0{,}9293$, $[\alpha]_D^{23} = +25{,}25°$. (*Barbier*, C. r. 114, 126.)

$d^{20} = 0{,}9323$, $[\alpha]_D^{20} = +22{,}89°$. (*Beckmann*, *Pleissner*, L. A. 262, 4.)

Derivate: Oxim, $C_{10}H_{19}NO_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 157°.

Alkohol, $p = 10$, $d^{20} = 0{,}7998$, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}44°$. (*B.*, *P.*)

Oximchlorhydrat, $C_{10}H_{19}NO_2.HCl$. Krystalle. Schmelzp. 117 bis 118°.

Alkohol, $p = 10$, $d^{20} = 0{,}8268$, $[\alpha]_D^{20} = -32{,}43°$. (*B.*, *P.*)

Bromwasserstoffpulegon, $C_{10}H_{17}OBr$. Kryst. Smp. 40,5°.

Alkohol, $p = 20$, $d^{20} = 0{,}8555$, $[\alpha]_D^{20} = -33{,}88°$. (*B.*, *P.*, l. c., 22.)

Oxim, $C_{10}H_{18}NOH$. Aus Bromwasserstoffpulegon. Krystalle. Schmelzpunkt 84 bis 85°.

Alkohol, $p = 20$, $d^{20} = 0{,}8277$, $[\alpha]_D^{20} = -34{,}53°$ }
„ „ $= 10$ „ $= 0{,}8114$ „ $= -35{,}15$. } (*B.*, *P.*, l. c., 27.)

d-**Carvon** (früher als Carvol bezeichnet), $C_{10}H_{14}O$. Im Kümmel- und Dillöl. Flüssig. Siedepunkt 224°.

$d^{18,5} = 0,960$, $[\alpha]_D^{18,5} = +60,6°$. (*Flückiger*, B. **17**, Ref. 358.)
$d^{20} = 0,959$, $[\alpha]_D^{20} = +62,2°$. (*Beyer*, B. **16**, Ref. 1387.)

Derivate: Schwefelwasserstoffcarvon, $C_{10}H_{14}O . H_2S$. Krystalle. Schmelzpunkt 187°.

Chloroform, $c = 10$, $[\alpha]_D^{20} = +5,5°$. (*Beyer*.)

Oxim, siehe unter Derivate des *l*-Limonen.

l-**Carvon.** Im Krauseminz- und Kuromoji-Oel. Flüssig. Siedepunkt 223 bis 224°.

$d^{20} = 0,959$, $[\alpha]_D^{20} = -62,46°$. (*Beyer*.)

Derivate: Schwefelwasserstoffcarvon. Krystalle. Schmelzpunkt 187°.

Chloroform, $c = 10$, $[\alpha]_D^{20} = -5,5°$. (*Beyer*.)

Oxim, siehe unter Derivate des *d*-Limonen.

d-**Iron**, $C_{13}H_{20}O$. Das wohlriechende Princip der Veilchen. Flüssig. Siedepunkt 144° (16 mm).

$d^{20} = 0,939$, $[\alpha]_D =$ ca. $+42,6°$. (*Tiemann*, *Krüger*, B. **26**, 2680.)

C. Camphan-Gruppe.

1. Kohlenwasserstoffe.

d-**Camphen**, $C_{10}H_{16}$. Fest. Schmelzpunkt 48 bis 49°, Siedep. 160 bis 161° (*Wallach*, L. A. **230**, 234); Schmelzpunkt 51,2°, Siedep. 161 bis 163° (*Kachler*, L. A. **197**, 96).

a) Aus Terpentinöl:

$[\alpha]_D = +17,6$, ($[\alpha]_j = +22°$). (*Berthelot*, Jahresber. d. Ch. 1862, S. 441.)

b) Aus Campherdichlorid. Im geschmolzenen Zustande wurde bei $t = 99,8°$ die Dichte $d = 0,8345$, und bei $t = 83,5°$ der Drehungswinkel $\alpha_D = +55,1°$ für 1 dm gefunden. (*Spitzer*, L. A. **197**, 129.) Berechnet man $d^{83,5}$ mittelst des bei *l*-Camphen (a. f. S.) angeführten Coëfficienten, so ergiebt sich:

$d^{83,5} = 0,8482$, $[\alpha]_D^{83,5} = +64,84°$.

Schmelzpunkt 57 bis 59°.

$[\alpha]_D = +44,2°$. (*Montgolfier*, C. r. **85**, 286.)

c) Aus Bornylchlorid. Geschmolzen im 1 dm-Rohr bei 85° $\alpha_D = +19,94°$. Nimmt man das specifische Gewicht gleich dem des *l*-Camphens, so folgt:

$d^{85} = 0,8168$, $[\alpha]_D^{85} = +24,4°$. (*Kachler*, L. A. **197**, 97.)

d) Aus Spiköl. Flüssig. Siedepunkt 156 bis 160°.

$[\alpha]_D = +29,10°$. (*Bouchardat*, C. r. 117, 1094.)

Derivate: Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$.

$[\alpha]_D = -20,25°$. (*Bouchardat*, l. c.)

Aethylcamphen, $C_{10}H_{15}.C_2H_5$. Flüssig. Siedep. 197,9 bis 199,9°.

$d^{20} = 0,8709$, $t = 25°$, $[\alpha]_D = +7,2°$. (*Spitzer*, L. A. 197, 135.)

Isobutylcamphen, $C_{10}H_{15}.C_4H_9$. Flüssig. Siedep. 228 bis 229°.

$d^{20} = 0,8614$, $t = 21°$, $[\alpha]_D = +7,4°$. (*Spitzer*.)

l-**Camphen,** Terecamphen.

a) Aus *l*-Terpentinchlorhydrat mit alkoholischem Kali. Schmelzpunkt 45°, Siedepunkt 160°.

$[\alpha]_D = -50,4°$, ($[\alpha]_j = -63$). (*Berthelot*, Jahresber. d. Ch. 1862, S. 457.)

Schmelzp. 45 bis 48°, Siedep. 156 bis 157°. Für geschmolzene Substanz bei der Temperatur t ist $d = 0,8881 - 0,000839\ t$.

Alkohol, $q = 62$ bis 90, $t = 13$ bis 14°, $[\alpha]_D = -53,80 + 0,03081\ q$.

z. B. $p = 20$, $[\alpha]_D = -51,34°$. (*Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 357.)

b) Aus Citronellöl. Flüssig. Siedepunkt 160°.

$d^{15} = 0,864$, $[\alpha]_D = -67°$. (*Bertram*, *Walbaum*, J. pr. Ch. [2] 49, 17.)

c) Aus Kessoöl. Flüssig. Siedepunkt 159 bis 161°.

$d^{15} = 0,871$, $[\alpha]_D = -70,4°$. (*Bertram*, *Walbaum*, l. c.)

Derivate: Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}.HCl$. Fest. Schmelzp. 147°.

Alkohol, $p = 10,5$, $[\alpha]_D = +30,25°$. (*Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 360.)

Formiat, $C_{10}H_{16}.CH_2O_2$. Flüssig. Siedepunkt 125° (40 mm).

$d^0 = 1,0276$, $[\alpha]_D = +10,3°$. (*Lafont*, Ann. chim. phys. [6] 15, 149.)

Acetat, $C_{10}H_{16}.C_2H_4O_2$. Flüssig. Siedep. 123 bis 127° (35 mm).

$d^0 = 1,002$, $[\alpha]_D = +19,45°$. (*Lafont*.)

α-Camphenphosphonsäure, $2\,C_{10}H_{15}.PO_3H_2 + H_2O$.

Alkohol, $[\alpha]_D = -119°$. (*Marsh*, *Gardner*, J. chem. Soc. 65, 36.)

β-Camphenphosphonsäure, $C_{10}H_{15}.PO_3H_2$. Schmelzp. 170°.

Aether . . . $[\alpha]_D = -71°$. (*Marsh*, *Gardner*.)

d-**Pinen,** *d*-Terebentin, Australen, $C_{10}H_{16}$. Wird gewonnen:

a) aus amerikanischem Terpentinöl (*Pinus Australis*, *Pinus Taëda*). Das käufliche Oel zeigt $[\alpha]_D = +14,0$ bis 14,9°. Das Drehungsvermögen nimmt beim Fractioniren stetig ab. (*Long*, Centralbl. 1893, I, 835.)

$d^{20} = 0,9108$, $[\alpha]_D^{20} = +14,15°$. (*Landolt*, L. A. 189, 315.)

b) Aus russischem Terpentinöl (*Pinus sylvestris*, *Pinus Abies*). Das käufliche Oel zeigt $[\alpha]_D = +11,5$ bis 17° (bisweilen noch höher).

Für reines *d*-Pinen wird angegeben:

Sdp. 156,5 bis 157,5° . . $d^{16} = 0,8631$, $[\alpha]_D^{16} = +36,3°$.
(*Atterberg*, B. 10, 1203.)

„ 155,5 „ 156,5° . . $d^{24,5} = 0,8547$, $[\alpha]_D^{24,5} = +32,4°$.
(*Flawitzky*, B. 11, 1846.)

„ 155,5 „ 156,5° . . $d^{20} = 0,8600$, $[\alpha]_D^{20} = +32,0°$.
(*Flawitzky*, B. 20, 1956.)

„ 161° $[\alpha]_D = +17,1 - 19,4°$.
(*Berthelot*, Ann. chim. phys. [3] 40, 5.)

„ 156° (corr.) bis 753 mm $d_4^0 = 0,8746$, $d_4^{20} = 0,8585$,
$[\alpha]_D^{18} = +45,04°$. (*Flawitzky*, [J. pr. Ch. [2] 45, 115.)

Aus Cuminöl, Sdp. 157 bis 158° . . $d^2 = 0,8404$, $[\alpha]_D = +29,46°$.
(*Wolpian*, Pharm. Zeitschr. f. Russland 35, 145.)

Rimbach (Z. physik. Chem. 9, 701) fand für den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf Terpentinöl von $[\alpha]_D^{20} = +34,81$:

Alkohol $q = 10$ bis 100, $t = 20°$, $[\alpha]_D = 34,851 - \frac{0,3911\ p}{q - 120,27}$,
hiernach ist für $c = 20$, $[\alpha]_D = 35,63°$

Eisessig $q = 10$ bis 100, $t = 20°$, $[\alpha]_D = 34,889 + 0,0017465\ q + 0,00033528\ q^2$,
hiernach ist für $c = 20$, $[\alpha]_D = 36,90°$.

Für die Drehung des Terpentinöls in Gemischen von Alkohol und Eisessig wird z. B. angegeben:

Zusammensetzung d. Mischung		Terpentinöl in 100 Thln. Lösung	d_4^{20} der Lösung	$[\alpha]_D^{20}$ des Terp.-Oels
Eisessig	Alkohol			
84,8 Proc.	15,2 Proc.	20,2 Proc.	0,9653	36,79°
70 „	30 „	20,3 „	0,9349	36,63
50 „	50 „	20,6 „	0,8949	36,44
30 „	70 „	20,4 „	0,8578	36,15
15 „	85 „	20,4 „	0,8298	35,97

Derivate: Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}.HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 125°.

Alkohol $p = 28,7$, $d^{14} = 0,8496$, $[\alpha]_D^{14} = +30,96°$
„ „ $= 12,24$, $d^{18} = 0,8147$, $[\alpha]_D^{18} = +31,23$.

Die hieraus berechnete, vom Einfluss des Lösungsmittels unabhängige specifische Drehung ist

$[\alpha]_D = +28,79°$. (*Flawitzky*, J. pr. Ch. [2] 45, 118.)

Nach *Wallach* und *Conrady* (L. A. 252, 156) ist sowohl Chlorhydrat wie Bromhydrat inactiv.

Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$. Flüssig.

$d_4^0 = 1,5943$, $d_4^{20} = 1,5725$, $[\alpha]_D^{12} = +30,5°$. (*Flawitzky*, l. c.)
$d^{18} = 1,1243$, $[\alpha]_D = +7,04°$. (*Wolpian*, l. c.)

l-Pinen, Therebenthen.

a) Französisches Terpentinöl (*Pinus pinaster, Pinus maritima*). Das käufliche Oel zeigt $[\alpha]_D = -25$ bis 43^0.

b) Venetianisches Terpentinöl (*Pinus Larix*). Für das käufliche Oel ist $[\alpha]_D = -4,2$ bis $-4,8^0$.

c) Templinöl, Krumholzöl (*Pinus picea, Pinus Pumitio*), $[\alpha]_j = -8,2^0$. (*Jolly, Buchner*, L. A. **116**, 328.) $d^6 = 0,856$, α_j im 1 dm-Rohr $= -85,2$, $[\alpha]_j = -98,8$. Rectificirt $\alpha_j = -92,5$, $[\alpha]_j = -107,6^0$. (*Flückiger, Berthelot*, Jahresber. 1855, S. 643.)

d) Auch im amerikanischen Terpentinöl aus *Pinus palustris* hat *Long* (Centralbl. 1893, I, 835) *l*-Pinen gefunden, dessen specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -35^0$ war.

e) In *Asarum Europaeum L.*, Siedepunkt 162 bis 165^0, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = -25,1^0$. (*Petersen*, Ing.-Diss. [Breslau] Berlin 1888.)

Für reines *l*-Pinen aus französischem Oel finden sich folgende Angaben:

Sdp. 161^0 . . . $[\alpha]_D = -33,8$, $([\alpha]_j = -42,3^0)$.
(*Berthelot*, Ann. chim. phys. [3] **40**, 5.)

„ 161^0 . . . $d_4^{20} = 0,8629$, $[\alpha]_D^{20} = -37,01^0$.
(*Landolt*, L. A. **189**, 311.)

„ 156^0 . . . $d^{10} = 0,8685$, $[\alpha]_D = -40,3^0$.
(*Riban*, Ann. chim. phys. [5] **6**, 15.)

„ 155^0 . . . $d^{20} = 0,8587$, $[\alpha]_D^{20} = -43,4^0$.
(*Flawitzky*, B. **12**, 2357.)

$[\alpha]_D = -44,95^0$. (*Bouchardat, Lafont*, C. r. **102**, 320.)
$[\alpha]_D = -49,1^0$. („ „ Ann. chim. phys. [6] **16**, 242.)

Die abweichenden Angaben finden ihren Grund vielleicht darin, dass das Drehungsvermögen des Pinens beim Aufbewahren in Folge von Oxydation durch den Sauerstoff der Luft abnimmt. So fand *Landolt* bei einem Präparate $[\alpha]_D = -37^0$ und bei demselben nach vierwöchentlichem Aufbewahren in einer lufthaltenden Flasche $[\alpha]_D = -35,7^0$. (L. A. **189**, 311.)

Bei steigender Temperatur bis zu 150^0 vermindert sich das Drehungsvermögen des Terpentinöls nach der Formel:

$[\alpha]_D = 36,61 - 0,00444\ t$. (*Gernez*, Ann. Ec. norm. **1**, 1.)

Derivate: Chlorhydrat. Krystalle. Schmelzpunkt 125^0.
$[\alpha]_D = -26,3^0$. (*Wallach, Conrady*, L. A. **252**, 156.)
„ $= -30,69^0$. (*Pesci*, Gazz. chim. **18**, 223.)

Bromhydrat. Krystalle. Schmelzpunkt 92^0.
$[\alpha]_D = -24,6^0$. (*Wallach, Conrady*, l. c.)
„ $= -27,802^0$. (*Pesci*, l. c.)

Phtalimidverbindung, $C_6H_4(CO)_2N.C_{10}H_{15}$. Rechtwinklige Tafeln. Schmelzpunkt 90 bis 100^0.
$[\alpha]_D = -35^0\,38'$. (*Pesci*, Gazz. chim. **21**, 1 bis 4.)

l-Isoterebenthen, $C_{10}H_{16}$. Durch Erhitzen von *l*-Terpentinöl auf 300°. Flüssig. Siedepunkt 175°, $d^{22} = 0,8416$.

$[\alpha]_D = -9,45°$, $[\alpha]_j = -10,87°$. (*Riban*, Ann. chym. phys. [5] **6**, 218.)

Siedepunkt 177,5°.

$t = 20°$, $[\alpha]_D = -8,38°$. (*Barbier*, C. r. **108**, 519.)

d-**Isoterpen,** $C_{10}H_{16}$. Aus *d*-Terpineol mit Essigsäureanhydrid. Siedepunkt 178,3°.

$d_4^{20} = 0,8480$, $[\alpha]_D^{20} = +57,6°$. (*Flawitzky*, B. **12**, 2357.)

l-**Isoterpen.** Aus *l*-Terpineol. Siedepunkt 176,7°.

$d_4^{20} = 0,8529$, $[\alpha]_D^{20} = -47,5°$. (*Kuriloff*, J. pr. Ch. [2] **45**, 131.)

Siedepunkt 179,3°.

$d_4^{20} = 0,8486$, $[\alpha]_D^{20} = -61,0°$. (*Flawitzky*, B. **12**, 2357.)

2. Alkohole.

d-**Borneol,** *Borneocampher*, *d*-α-Camphol, $C_{10}H_{17}OH$. Aus *Dryobalanops camphora*. Krystalle. Schmelzpunkt 198°, Siedep. 212°. Giebt bei der Oxydation *d*-Campher. Für zwei verschiedene Präparate.

a) Essigäther $c = 15,4$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +38,83°$.
b) " $p = 17,54$, $d^{20} = 0,8876$, " $= 20°$, " $= +38,45°$.
(*Kachler*, L. A. **197**, 88, 90.)

Schmelzpunkt 203°.

Alkohol . . . $p = 20$, $d^{20} = 0,8280$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +37,44°$.
(*Beckmann*, L. A. **250**, 253.)

Schmelzpunkt 208,4°.

Alkohol $c = 15,4$, $t = 15$ bis 10°, $[\alpha]_D = +37,33°$. (*Haller*, Ann. chim. phys. [6] **27**, 394.)
Toluol $p = 20$, $[\alpha]_D = +38°$
Alkohol . . . " $= 20$ " $= +37$. (*Beckmann*, J. pr. Ch. [2] **55**, 31.)

(Ueber künstliche Borneole, Isocamphole, sowie über den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Drehungsconstanten siehe S. 560, 561.)

Derivate: Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$. Schmelzpunkt 157°.

Essigäther, $c = 17,2$, $t = 20°$, $[\alpha]_D =$ ca. $-23°$. (*Kachler*, L. A. **197**, 95.)

Aethylborneol, $C_{10}H_{17}.OC_2H_5$. Siedepunkt 205 bis 208°.

$d^0 = 0,9490$, $[\alpha]_D = +26,3°$. (*Bouchardat, Lafont*, C. r. **104**, 695.)

Chloralborneol, $CCl_3CH(OH)OC_{10}H_{17}$. Schmelzp. 55 bis 56°.

Benzol $c = 15,07$ (½ Mol. in 1 Liter), $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +30,13°$.
(*Haller*, C. r. **112**, 144.)

Bromalborneol, $CBr_3CH(OH)OC_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzpunkt 105 bis 109°.

Toluol, $c = 21,7$ (½ Mol. in 1 Liter), $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +52,4°$.
(*Minguin*, C. r. **116**, 890.)

Acetat, $CH_3CO.OC_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzpunkt 24°.

Alkohol, $c = 19{,}6$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +44{,}97°$. (*Haller*, C. r. **109**, 29.)

Benzoat, $C_6H_5CO.OC_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzp. 25,5°.

Alkohol, $c = 25{,}8$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +43{,}92°$. (*Haller*, l. c.)

Neutrales Succinat, $C_2H_4(COOC_{10}H_{17})_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 83,7°.

Alkohol, $c = 39$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +42{,}05°$. (*Haller*, C. r. **108**, 410.)

Saures Succinat, $C_2H_4.COOH.COOC_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzpunkt 58°.

Alkohol, $c = 25{,}4$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +35{,}59°$. (*Haller*.)

Neutrales Phtalat, $C_6H_4(COOC_{10}H_{17})_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 101,1°.

Alkohol, $c = 43{,}8$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +79{,}54°$. (*Haller*.)

Saures Phtalat, $C_6H_4.COOH.COOC_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzpunkt 164,48°.

Alkohol, $c = 30{,}2$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +58{,}38°$. (*Haller*.)

Carbonat, $CO(OC_{10}H_{17})_2$. Schmelzpunkt 220,6°.

$[\alpha]_D = +14{,}37°$. (*Haller*, C. r. **105**, 230.)

Borneolphenylurethan, $C_6H_5NH.COOC_{10}H_{17}$. Krystalle. Schmelzpunkt 137,75°.

Toluol, $c = 5{,}46$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = +34{,}22°$. (*Haller*, C. r. **110**, 149.)

l-**Borneol**, Baldriancampher, l-α-Camphol. Aus Baldrianöl, N'gaï, Bang-phien und Krapp. Krystalle. Schmelzpunkt 204°, Siedepunkt 210°. Giebt bei der Oxydation Matricariacampher.

Alkohol $c = 15{,}4$, $t = 15$ bis 16°.

Aus Baldrianöl	Smp. 208,8°,	$[\alpha]_D = -37{,}77°$
„ N'gaï	„ 209,0,	„ $= -37{,}77$
„ Bang-phien	„ 208,0,	„ $= -38{,}20$
„ Krapp	„ 208,1,	„ $= -37{,}8$.

(*Haller*, Ann. chim. phys. [6] **27**, 395.)

Aus Baldrianöl, Alkohol . . $p = 20$, $d^{20} = 0{,}828°$, $[\alpha]_D^{20} = -37{,}74°$. (*Beckmann*, L. A. **280**, 353.)

Toluol . . . $p = 20$, $[\alpha]_D = -38°$

Alkohol . . . „ $= 20$, „ $= -37$. (*Beckmann*, J. pr. Ch. [2] **55**, 31.)

Ueber das Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln siehe S. 561 bei β-*l*-Borneol.

Derivate: Chloralborneol. Krystalle. Schmelzp. 55 bis 56°.

Benzol, $c = 15{,}07$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -30{,}13°$. (*Haller*, C. r. **112**, 143.)

Bromalborneol. Krystalle. Schmelzpunkt 105 bis 109°.

Toluol, $c = 21{,}7$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -52{,}4°$. (*Minguin*, C. r. **116**, 890.)

Acetat. Krystalle. Schmelzpunkt 24°.

Alkohol, $c = 19{,}6$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -44{,}02°$. (*Haller*, C. r. **109**, 29.)

Benzoat. Krystalle. Schmelzpunkt 25,5°.
Alkohol, $c = 25{,}8$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -44{,}18°$. (*Haller*, l. c.)

Neutrales Succinat. Krystalle. Schmelzpunkt 83,7°.
Alkohol, $c = 39$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -42{,}39°$. (*Haller*, C. r. **108**, 410.)

Saures Succinat. Krystalle. Schmelzpunkt 58°.
Alkohol, $c = 25{,}4$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -35{,}94°$. (*Haller*, l. c.)

Neutrales Phtalat. Krystalle. Schmelzpunkt 101,1°.
Alkohol, $c = 43{,}8$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -79{,}14°$. (*Haller*, l. c.)

Saures Phtalat. Krystalle. Schmelzpunkt 164,48°.
Alkohol, $c = 30{,}2$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -58{,}27°$. (*Haller*, l. c.)

Carbonat. Krystalle. Schmelzpunkt 219,4°.
$[\alpha]_D = -44{,}1°$. (*Haller*, C. r. **105**, 230.)

Borneolphenylurethan. Krystalle. Schmelzpunkt 137,25°.
Toluol, $c = 5{,}46$, $t = 15$ bis 16°, $[\alpha]_D = -34{,}79°$. (*Haller*, C. r. **110**, 149.)

β-Borneol, Isocamphol, Isoborneol.

Montgolfier (Ann. chim. phys. [5] **14**, 13; C. r. **84**, 90 u. **89**, 101) und *Kachler* (L. A. **197**, 102) hatten aus den Campherarten mit alkoholischem Kali Gemische zweier Borneole erhalten, von denen das eine beständig, das andere unbeständig ist. Das erstere dreht die Ebene des polarisirten Lichtes in gleichem Sinne, das letztere in entgegengesetztem Sinne, wie der verwendete Campher, welcher auch durch Oxydation der Gemische wieder erhalten wird. *Haller* (Ann. chim. phys. [6] **27**, 414) findet, dass die beständigen Borneole, die er als α-Borneole bezeichnet, mit den natürlichen Borneolen identisch, die unbeständigen, β-Borneole, dagegen mit denselben raumisomer sind. Die weiteren Eigenschaften sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

		Nähere Bezeichnung	$[\alpha]_D$	Bei der Oxydation entsteht
Active	α-Borneole	rechtsdrehend $\overset{+}{\alpha}$	+ 37 bis 38	*d*-Campher
		linksdrehend $\overline{\alpha}$	— 37 „ 38	*l*- „
	β-Borneole (Isoborneole)	rechtsdrehend $\overset{+}{\beta}$	+ 34	*l*- „
		linksdrehend $\overline{\beta}$	— 34	*d*- „
Inactive Borneole		$\overset{+}{\alpha}$ und $\overline{\alpha}$	—	*r*- „
		$\overset{+}{\beta}$ „ $\overline{\beta}$	—	
		$\overset{+}{\alpha}$ „ $\overline{\beta}$	—	*d*- „
		$\overline{\alpha}$ „ $\overset{+}{\beta}$	—	*l*- „

Haller untersuchte ferner den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf $\bar{\alpha}$- und $\bar{\beta}$-Borneol, und fand, dass das Drehungsvermögen des letzteren vom Lösungsmittel beeinflusst wird, während das Drehungsvermögen des ersteren durch verschiedene Lösungsmittel, mit Ausnahme des Holzgeistes, nicht verändert wird.

$[\alpha]_D$ für $t = 13$ bis 15^0 und $c = 7{,}7$.

Lösungsmittel	Holzgeist	Alkohol	Isopropyl-Alkohol	Isobutyl-Alkohol	Aceton	Ligroïn
$\bar{\alpha}$-Borneol	— 35,93	— 37,33	— 37,23	— 37,23	— 37,87	— 37,12
$\bar{\beta}$-Borneol	— 30,00	— 32,90	— 33,33	— 33,54	— 22,94	— 22,72

Lösungsmittel	Essigäther	Benzol	Toluol	Xylol	*p*-Methyl-propylbenzol
$\bar{\alpha}$-Borneol	— 37,55	— 37,66	— 37,87	— 37,66	— 37,66
$\bar{\beta}$-Borneol	—	— 19,18	— 18,93	— 18,95	— 18,97

d- bezw. *l*-Isoborneol:

Toluol . . . $p = 20$, $[\alpha]_D = \mp 19^0$

Alkohol . . . „ $= 20$, „ $= \mp 33^0$. (*Beckmann*, J. pr. Ch. [2] **55**, 31.)

Derivate: Chloralborneol. Nicht krystallinisch. Schmelzpunkt 55 bis 56⁰.

Benzol $t = 15$ bis 16^0, $c = 15{,}07$, $[\alpha]_D = -56{,}40$.

(*Haller*, C. r. **115**, 143.)

Borneolphenylurethan. Krystalle. Schmelzpunkt 130,05⁰.

Toluol oder Alkohol $t = 15$ bis 16^0, $c = 5{,}46$, $[\alpha]_D = -56{,}77^0$.

(*Haller*, C. r. **110**, 149.)

d-**Fenchylalkohol** (Fenchol), $C_{10}H_{17}OH$. Entsteht durch Reduction von *l*-Fenchon. Krystalle. Schmelzp. 40 bis 41⁰. Siedep. 200⁰.

Alkohol $p = 9{,}902$, $d^{21} = 0{,}809$, $[\alpha]_D^{21} = +10{,}36^0$.

(*Wallach*, L. A. **272**, 104.)

l-**Fenchylalkohol.** Entsteht aus *d*-Fenchon durch Reduction. Weisse Krystalle. Schmelzpunkt 40 bis 41⁰. Siedepunkt 201⁰. $d^{50} = 0{,}933$.

Alkohol $p = 12{,}91$, $d^{19} = 0{,}812$, $[\alpha]_D^{19} = -10{,}35^0$.

(*Wallach*, L. A. **263**, 145.)

d-**Camphenol**, $C_{10}H_{17}OH$. Siedepunkt 196°. Durch Einwirkung von Eisessig auf *l*-Terpentinöl, $[\alpha]_D = +13,9^0$.

l-**Camphenol**. Siedepunkt circa 205°. Zugleich mit der *d*-Verbindung erhalten, $[\alpha]_D = -46,9^0$. (*Bouchardat*, *Lafont*, Ann. chim. phys. [6] **9**, 529.)

Isocamphenol, $C_{10}H_{17}OH$. Aus französischem Terpentin durch Erhitzen mit Benzoësäure erhalten. Schmelzpunkt 47°, Siedepunkt 198 bis 199°, $[\alpha]_D = +10,4^0$. (*Bouchardat*, *Lafont*, C. r. **113**, 553.)

d-**Pinolhydrat**, *d*-Sobrerol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$. Aus *d*-Terpentinöl. Monosymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 150°.

Alkohol $c = 5$, $[\alpha]_D = +150^0$.

l-**Pinolhydrat**, *l*-Sobrerol. Aus *l*-Terpentinöl. Monosymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 150°.

Alkohol, $c = 5$, $[\alpha]_D = -150^0$. (*Armstrong*, *Pape*, J. ch. Soc. **59**, 315.)

3. Amine.

d-**Bornylamin**, $C_{10}H_{17}NH_2$. Schmelzpunkt 158 bis 160°, Siedepunkt 199 bis 200°.

Alkohol, $p = 12,5$, $[\alpha]_D = -18,6^0$. (*Leuckart*, *Bach*, B. **20**, 104.)

d-**Fenchylamin**, $C_{10}H_{17}NH_2$. Aus *l*-Fenchon. Rechtsdrehend.

Derivate: Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{17}N : CHC_6H_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 42°.

Methylalkohol $p = 2,63$, $d^{19} = 0,796$, $[\alpha]_D^{19} = -62,1^0$. (*Wallach*, L. A. **272**, 106.)

l-**Fenchylamin**. Aus *d*-Fenchonoxim. Flüssig. Siedepunkt 195°, $d^{22} = 0,9095$.

Alkohol $p = 14,93$, $d^{18} = 0,816$, $[\alpha]_D^{18} = -24,63^0$. (*Wallach*, L. A. **263**, 142.)

Ohne Lösungsmittel $d^{9,5} = 0,920$, $[\alpha]_D^{9,5} = -24,89^0$. (*Wallach*, *Binz*, L. A. **276**, 318.)

Derivate: Formylverbindung, $C_{10}H_{17}NH.COH$. Krystalle. Schmelzpunkt 114°. Zeigt Birotation, die nach 12 Stunden verschwunden ist.

Chloroform $p = 3,99$, $d^{11} = 1,466$, $[\alpha]_D^{11} = -36,95^0$. (*Wallach*, *Binz*, L. A. **276**, 318.)

" " $= 3,78$, $d^2 = 1,485$, $[\alpha]_D^2 = -36,17^0$. (*Binz*, Z. f. physik. Ch. **12**, 726).

Acetylverbindung, $C_{10}H_{17}NH.COCH_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 93 bis 94°.

Chloroform, $p = 4,59$, $d^3 = 1,475$, $[\alpha]_D^3 = -46,62^0$. (*Binz*, l. c.)

Propionylverbindung, $C_{10}H_{17}NH.COC_2H_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 123°.

Chloroform . . . $p = 5{,}0$, $d^5 = 1{,}463$, $[\alpha]_D^5 = -53{,}16^0$.
" . . . " $= 3{,}94$, $d^{10} = 1{,}466$, $[\alpha]_D^{10} = -52{,}66^0$. (*Binz.*)

Butyrylverbindung, $C_{10}H_{17}NH.COC_3H_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 77,5°.

Chloroform . . . $p = 1{,}80$, $d^4 = 1{,}489$, $[\alpha]_D^4 = -53{,}08^0$.
" . . . " $= 1{,}793$, " $= 1{,}488$, $[\alpha]_D^4 = -53{,}14^0$. (*Binz.*)

Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{17}N : CHC_6H_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 42°.

Chloroform . . . $p = 5{,}77$, $d^8 = 1{,}453$, $[\alpha]_D^8 = +73{,}23^0$.
" . . . " $= 5{,}71$, $d^8 = 1{,}455$, $[\alpha]_D^8 = +73{,}05^0$. (*Binz.*)

o-Oxybenzylidenverbindung, $C_{10}H_{17}N : CHC_6H_4OH$. Krystalle. Schmelzpunkt 94°.

Chloroform . . . $p = 4{,}97$, $d^6 = 1{,}471$, $[\alpha]_D^6 = +66{,}59^0$.
" . . . " $= 2{,}49$, $d^5 = 1{,}486$, $[\alpha]_D^5 = +65{,}99^0$. (*Binz.*)

p-Oxybenzylidenverbindung, $C_{10}H_{17}N : CH.C_6H_4OH$. Krystalle. Schmelzpunkt 175°. Zeigt Birotation. Nach 18 Stunden tritt Constanz ein.

Chloroform . . . $p = 1{,}28$, $d^{10} = 1{,}4905$, $[\alpha]_D^{10} = +72{,}00^0$. (*Binz.*)

o-Methoxybenzylidenverbindung, $C_{10}H_{17}N : CH.C_6H_4.OCH_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 56°.

Chloroform . . . $p = 5{,}56$, $d^8 = 1{,}4605$, $[\alpha]_D^8 = +58{,}98^0$.
" . . . " $= 5{,}09$, $d^{10} = 1{,}460$, $[\alpha]_D^{10} = +59{,}42^0$. (*Binz.*)

p-Methoxybenzylidenverbindung, $C_{10}H_{17}N : CH.C_6H_4.OCH_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 54 bis 55°.

Chloroform . . . $p = 4{,}97$, $d^{11} = 1{,}4585$, $[\alpha]_D^{11} = +78{,}10^0$.
" . . . " $= 4{,}89$, $d^5 = 1{,}468$, $[\alpha]_D^5 = +78{,}01^0$. (*Binz.*)

Aminoterebenten-Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NH_2.HCl$.

$[\alpha]_D = -48{,}508^0$. (*Pesci*, Gazz. ch. **18**, 219; B. **22**, Ref. 108.)

4. Ketone.

d-**Campher.** Gewöhnlicher Campher. Japan- oder Laurineen-Campher, $C_{10}H_{16}O$. Schmelzpunkt 178,6° (*Haller*, C. r. **105**, 229); Siedepunkt 204° (*Landolt*); 209,1° corr. (759,0 mm) (*Förster*, B. **23**, 2981). Campher ist in Lösung, in geschmolzenem und in dampfförmigem Zustande optisch activ (siehe §. 9, S. 36), dagegen nicht in krystallinischer Form.

Landolt (L. A. **189**, 333) untersuchte das Drehungsvermögen des Camphers in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe §. 53, S. 170). Wurde

aus diesen Werthen das specifische Drehungsvermögen des reinen Camphers berechnet, so ergab sich im Mittel $[\alpha]_D = 55{,}4^0$. Den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel zeigt folgende Tabelle, bei deren Berechnung vom obengenannten Mittelwerth ausgegangen wurde. Die Angaben beziehen sich auf $t = 20^0$ und $q = 40$ bis 90^0.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für $q = 80$
Benzol	$55{,}40 - 0{,}1664\ q$	+ 42,3
Aethylalkohol	$55{,}40 - 0{,}1780\ q + 0{,}00037\ q^2$	43,5
Dimethylanilin	$55{,}40 - 0{,}1428\ q$	44,0
Essigsäure	$55{,}40 - 0{,}1360\ q$	44,5
Methylalkohol	$55{,}40 - 0{,}1630\ q + 0{,}00066\ q^2$	46,6
Monochloressigäther	$55{,}40 - 0{,}0620\ q$	50,4
Essigäther	$55{,}40 - 0{,}0480\ q$	51,6

Es finden sich ausserdem noch folgende Beobachtungen:

Aethylalkohol, $c = 7$ bis 50, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 41{,}982 + 0{,}11824\ c$.
(*Landolt*, B. 21, 191.)

„ $p = 20$, $t = 20^0$, $d^{20} = 0{,}8255$, $[\alpha]_D = + 44{,}22^0$.
(*Beckmann*, L. A. 250, 352.)

„ $q = 50$ bis 95, $t = 22{,}9^0$, $[\alpha]_D = 51{,}945 - 0{,}0964\ q$.
(*Arndtsen*, Ann. chim. phys. [3], 54, 418.)

Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$ 6 10
$[\alpha]_D = 40{,}9$ 39,25 38,65
Chloroform . . . $c = 5$, $[\alpha]_D = 44{,}2$
(*Hesse*, L. A. 176, 119.)

Essigäther $q = 48$ bis 90, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 56{,}543 - 0{,}09065\ q + 0{,}0004005\ q^2$.
(*Rimbach*, Z. f. physik. Ch. 9, 698.)

Benzol $q = 47$ „ 90, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 55{,}99 - 0{,}1847\ q + 0{,}00026902\ q^2$.
(*Rimbach*, l. c.)

75 proc. Essigäther + 25 proc. Benzol:
$p = 20$, $d^{20} = 0{,}8907$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = + 50{,}12^0$

50,5 proc. Essigäther + 49,5 proc. Benzol:
$p = 20{,}3$, $d^{20} = 0{,}9016$, $t = 20^0$, „ $= + 48{,}1^0$

25,7 proc. Essigäther + 74,3 proc. Benzol:
$p = 20$, $d^{20} = 0{,}8979$, $t = 20^0$, „ $= + 45{,}89^0$.
(*Rimbach*, l. c.)

Benzol . . . $c = 5$ bis 40, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = 39{,}755 + 0{,}17254\ c$.
(*Förster*, B. 23, 2981.)

Ueber die quantitative Bestimmung des Camphers in Lösungen aus dem Drehungswinkel siehe §. 184, S. 452.

Das specifische Drehungsvermögen benzolischer Campherlösungen wächst mit steigender Temperatur, doch stehen die Zahlen in keiner einfachen Beziehung zu einander. *Förster* (l. c.) fand:

Temperatur	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°
$[\alpha]_D$ für $c = 9{,}997$	39,76	40,20	40,64	41,04	41,45	41,86	42,23	42,59
Differenz		0,44	0,44	0,40	0,41	0,41	0,37	0,36
$[\alpha]_D$ für $c = 19{,}988$			42,54	42,88	43,22	43,56	43,85	
Differenz				0,34	0,34	0,34	0,29	

Ueber Lösungen von Campher in Isovaleriansäure und Capronsäure siehe §. 56, S. 176.

Arndtsen (Ann. chim. phys. [3] **54**, 418) untersuchte das specifische Drehungsvermögen alkoholischer Campherlösungen für verschiedene Lichtarten und Concentrationen und fand:

$t = 22{,}9^0$, $q = 50$ bis 95^0.

Spectrallinie	$[\alpha]$
C	$38{,}549 - 0{,}0852\, q$
D	$51{,}945 - 0{,}0964\, q$
E	$74{,}331 - 0{,}1343\, q$
b	$79{,}348 - 0{,}1451\, q$
F	$99{,}601 - 0{,}1912\, q$
e	$149{,}696 - 0{,}2346\, q$

Umwandlungsproducte des *d*-Camphers.

Methylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.CH_3\\ \;| \\ CO\end{array}\right.$. Krystalle. Schmelzp. 37 bis 38°.

Alkohol, $c = 16{,}6$, $[\alpha]_D = +270{,}65^0$. (*Minguin*, C. r. **112**, 1371.)

Monochlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$.

α-Verbindung. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 92 bis 92,5°, Siedepunkt 244 bis 247°.

Alkohol, $[\alpha]_j = +90^0$, ($[\alpha]_D = +72^0$). (*Cazeneuve*, C. r. **94**, 1530.)

Derivate: Sulfosaures Baryum, $(C_{10}H_{14}OClSO_3)_2Ba + 5^1/_2 H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 2{,}081$, $[\alpha]_D^{10} = +46{,}8^0$.

Sulfosaures Natrium. $C_{10}H_{14}OClSO_3Na + 5H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 2{,}010$, $[\alpha]_D^{10} = +64^0$.

Sulfochlorid, $C_{10}H_{14}OClSO_2Cl$. Krystalle. Schmelzpunkt 123 bis 124°.

Chloroform . . . $c = 4$, $[\alpha]_D^7 = +110{,}5^0$.

Sulfamid, $C_{10}H_{14}OClSO_2NH_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 149,5 bis 150,5°.

Alkohol $c = 5{,}066$, $[\alpha]_D^{11} = +90{,}16°$.
(*Kipping*, *Pope*, J. ch. Soc. **63**, 593.)

β-Monochlorcampher. Krystalle. Schmelzpunkt 100°, Siedepunkt 230 bis 237°.

$[\alpha]_j = +57°$, $([\alpha]_D = +45{,}6°)$. (*Cazeneuve*, C. r. **94**, 1530.)

γ-Monochlorcampher. Krystalle. Schmelzpunkt 124 bis 125°. Siedepunkt 220°.

$[\alpha]_D = +40°$. (*Cazeneuve*, C. r. **109**, 229.)

Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$.

α-Verbindung. Orthorhombische Prismen. Schmelzpunkt 96°.

Alkohol oder Chloroform $[\alpha]_j = +57{,}3°$, $([\alpha]_D = +45{,}8°)$.

β-Verbindung. Krystallmasse. Schmelzpunkt 77°.

Chloroform $[\alpha]_j = +60{,}6°$, $([\alpha]_D = +48{,}5°)$.
Alkohol „ $= +57{,}4°$, („ $= +45{,}9°$).
(*Cazeneuve*, Bll. [2] **37**, 454; **38**, 8.)

Trichlorcampher, $C_{10}H_{13}Cl_3O$. Krystalle. Schmelzpunkt 54°.

Alkohol $p = 4{,}57$, $[\alpha]_j = +64°$, $([\alpha]_D = +51{,}2°)$.
(*Cazeneuve*, C. r. **99**, 609.)

Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$.

α-Verbindung. Monokline Prismen. Schmelzpunkt 76°.

Alkohol . . . $[\alpha]_D = +139°$. (*Montgolfier*, Ann. chim. phys. [5] **14**, 110.)
„ . . . „ $= +132{,}0°$. (*Marsh*, *Cousins*, J. ch. Soc. **59**, 969.)
„ . . . „ $= +127{,}7°$. (*Haller*, C. r. **104**, 66.)

Derivate: Sulfosäure, $C_{10}H_{14}BrOSO_3H$. Krystalle. Schmelzpunkt 195 bis 196°.

Wasser $c = 2{,}577$, $[\alpha]_D^{14} = +88{,}27°$.

Sulfosaures Kalium, $C_{10}H_{14}BrOSO_3K + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 4{,}921$, $[\alpha]_D^{10} = +71{,}44°$ (wasserhaltig).
„ $= +76{,}96°$ (wasserfrei).

Sulfosaures Natrium, $C_{10}H_{14}BrOSO_3Na + 5H_2H$. Krystalle.

Wasser $c = 4{,}130$, $[\alpha]_D^{9} = +63{,}1°$ (wasserhaltig).
„ $= +80{,}2°$ (wasserfrei).
(*Kipping*, *Pope*, J. ch. Soc. **63**, 586.)

Wasser $c = 4{,}305$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +88{,}53°$. (*Marsh*, *Cousins*, l. c.)

Sulfosaures Ammonium, $C_{10}H_{14}BrOSO_3NH_4$. Krystalle.

Wasser $c = 4{,}600$, $[\alpha]_D^{9} = +84{,}78°$. (*K.*, *P.*)
„ „ $= 4{,}570$, $[\alpha]_D^{15} = +87°$. (*M.*, *C.*)

Sulfosaures Baryum, $(C_{10}H_{14}BrOSO_3)_2Ba + 5^1/_2 H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 5{,}893$, $[\alpha]_D^9 = +64{,}23^0$ (wasserhaltig).
„ $= +72{,}5^0$ (wasserfrei). (*K.*, *P.*)

Sulfosaures Magnesium, $(C_{10}H_{14}BrOSO_3)_2Mg$. Krystalle.

Wasser $c = 4{,}758$, $[\alpha]_D^{14} = +27{,}9^0$. (*M.*, *C.*)

Sulfochlorid, $C_{10}H_{14}BrOSO_2Cl$. Krystalle. Schmelzpunkt 136 bis 137⁰.

Chloroform . . $c = 5{,}486$, $[\alpha]_D^{14} = +131^0$. (*K.*, *P.*)

Sulfamid, $C_{10}H_{14}BrOSO_2NH_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 145⁰.

Alkohol $c = 4{,}596$, $[\alpha]_D^{11} = +112{,}4^0$. (*K.*, *P.*)

β-Monobromcampher. Weisses Pulver. Schmelzpunkt 61⁰, Siedepunkt 130⁰ (10 mm).

Alkohol $c = 8{,}497$, $[\alpha]_D = +29{,}4^0$. (*Marsh*, *Cousins*, J. ch. Soc. 57. 828.)

Derivate: Sulfosaures Natrium, $C_{10}H_{14}BrOSO_3Na + 2H_2O$.

Wasser $c = 3{,}422$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{14} = +12{,}2^0$.

Sulfosaures Ammonium, $C_{10}H_{14}BrOSO_3NH_4$.

Wasser $[\alpha]_D = +82{,}0^0$. (*Marsh*, *Cousins*, J. ch. Soc. 59, 976.)

γ-Monobromcampher. Krystalle. Schmelzpunkt 144 bis 145⁰.

Alkohol $c = 5{,}5$, $[\alpha]_D = +40^0$. (*Cazeneuve*, C. r. 109, 439.)

Monojodcampher, $C_{10}H_{15}JO$. Prismen. Schmelzp. 43 bis 44⁰.

$[\alpha]_D = +160{,}42^0$. (*Haller*, Dissert., Nancy 1879.)

Chlorbromcampher, $C_{10}H_{14}ClBrO$.

α-Verbindung. Prismen. Schmelzpunkt 98⁰.

Chloroform $[\alpha]_j = +78^0$, ($[\alpha]_D = +62{,}4^0$). (*Cazeneuve*, Bll. [2] 44, 116.)

β-Verbindung. Krystalle. Schmelzpunkt 51,5⁰.

$[\alpha]_j = +51^0$, ($[\alpha]_D = +40{,}8^0$). (*Cazeneuve*, Bll. [2] 44, 120.)

Bestimmungen von Halogenderivaten des Camphers siehe auch *Marsh* und *Gardner* (Chem. News 74, 279).

Nitrocampher, $C_{10}H_{15}NO_2O$.

α-Verbindung. Monokline Prismen. Schmelzp. 100 bis 101⁰.

Alkohol	$p = 3{,}33$,	$[\alpha]_j = -7{,}5$,	$[\alpha]_D = -6{,}0^0$
Benzol	„ $= 0{,}5$,	„ $= -140$,	„ $= -112{,}6$
Chloroform	„ $= 0{,}676$,	„ $= -140$,	„ $= -112{,}6$
„	„ $= 5{,}206$,	„ $= -102$,	„ $= -96{,}5$
„	„ $= 19{,}978$,	„ $= -98$,	„ $= -78{,}8$.

(*Cazeneuve*, C. r. 103, 275; 104, 1522.)

Derivate: Natriumverbindung, $NaC_{10}H_{14}NO_2O$.

Wasser, $[\alpha]_j = +289$, ($[\alpha]_D = +232{,}5^0$).

Zinkverbindung. $Zn(C_{10}H_{14}NO_2O)_2H_2O$.

Alkohol, $[\alpha]_j = +275^0$, ($[\alpha]_D = +221,2^0$).

Chininverbindung. $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_{10}H_{14}NO_2O)_2H_2O$.

Alkohol, $c = 2,72$, $[\alpha]_j = +45,9^0$, ($[\alpha]_D = +36,9^0$). (*Cazeneuve*, Bll. **49**, 92.)

β-Verbindung. Mikroskopische Blättchen. Schmelzp. 83 bis 84°.

Alkohol $p = 3,33$, $[\alpha]_j = +\ 7,5$, ($[\alpha]_D = +\ 6,0^0$)

Benzol „ $= 3,33$, „ $= -75$. („ $= -60,3^0$).

(*Cazeneuve*, Bll. **47**, 922; C. r. **104**, 1522.)

α-Chlornitrocampher, $C_{10}H_{14}NO_2OCl$. Prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 95°.

Alkohol . . . $[\alpha]_j = -6,3^0$, ($[\alpha]_D = -5,0^0$). (*Cazeneuve*, C. r. **96**, 589.)

Bromnitrocampher, $C_{10}H_{14}NO_2OBr$. Prismen. Schmelzp. 104 bis 105°.

Alkohol, $c = 1$, $[\alpha]_j = -27^0$, ($[\alpha]_D = -21,7^0$). (*Cazeneuve*, Bll. **42**, 69.)

Camphonitrophenol, $C_{10}H_{14}NO_2 . OH$. Krystalle. Schmelzpunkt 220° u. Z.

Alkohol, $c = 1,8$, $[\alpha]_D = +10^0$. (*Cazeneuve*, C. r. **108**, 302.)

Acetylderivat, $C_{10}H_{14}NO_2O . C_2H_3O$. Krystalle. Schmelzpunkt 115° u. Z.

Alkohol, $c = 2$, $[\alpha]_D = +4,25^0$. (*Cazeneuve*, l. c.)

Nitrosocampher, $C_{10}H_{15}(NO)O$. Krystalle. Schmelzpunkt ca. 180° u. Z.

Benzol, $c = 0,81$, $[\alpha]_D = +195^0$. (*Cazeneuve*, C. r. **108**, 857.)

Camphersulfochlorid, $C_{10}H_{15}OSO_2Cl$. Tetraëder. Schmelzpunkt 137,5°.

Chloroform $c = 5,349$, $t = 14^0$, $[\alpha]_D = +128,7^0$.

Camphersulfamid, $C_{10}H_{15}OSO_2NH_2$. Krystalle. Schmelzp. 136 bis 137°.

Alkohol $c = 2,252$, $t = 13^0$, $[\alpha]_D = +93,6^0$.

(*Kipping*, *Pope*, J. ch. Soc. **63**, 564.)

Cyancampher, $C_{10}H_{15}OCN$. Krystalle. Schmelzp. 127 bis 128°.

Toluol? . . . $[\alpha]_D = +44,68^0$. (*Haller*, Dissert., Nancy 1879.)

„ . . . „ $= +34,4^0$. („ C. r. **115**, 98.)

Derivate: Methylverbindung, $C_{10}H_{14}OCN . CH_3$. Oel. Siedepunkt 170 bis 180° (36 mm).

Toluol . . . $c = +9,55$, $[\alpha]_D = +107,69^0$. (*Haller*, C. r. **113**, 55.)

Neuerdings haben *Haller* und *Minguin* (C. r. **118**, 690) zwei isomere Cyanmethylcampher mit folgenden Eigenschaften isolirt:

β-Verbindung. Schmelzpunkt 63°, $[\alpha]_D = +150,8^0$.

α-Verbindung. Oel, aus dem sich Krystalle vom Schmelzp. 38 bis 45° abscheiden, $[\alpha]_D = +90,1^0$.

Aethylverbindung, $C_{10}H_{14}OCN.C_2H_5$. Oel. Siedepunkt 163 bis 165° (21 mm).

Toluol . . . $c = 10,25$, $[\alpha]_D = +120,71°$.

Propylverbindung, $C_{10}H_{14}OCN.C_3H_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 46°, Siedepunkt 140 bis 150° (20 mm).

Toluol . . . $c = 10,95$, $[\alpha]_D = +126,16°$.

Benzylverbindung, $C_{10}H_{14}ON.C_7H_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 58 bis 59°.

Toluol . . . $c = 13,35$, $[\alpha]_D = +93,62°$.

o-Nitrobenzylverbindung, $C_{10}H_{14}OCN.C_7H_6NO_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 104 bis 105°.

Toluol . . . $c = 15,6$, $[\alpha]_D = +68,37°$. (*Haller*, C. r. **113**, 55.)

Campherpinakon, $C_{20}H_{34}O_2$. Schmelzpunkt 157 bis 158°.

Benzol $p = 23$, $d_4^{20} = 0,9089$, $[\alpha]_D^{20} = -27,03°$
„ „ $= 11,62$, „ $= 0,8949$, „ $= -26,13°$.
(*Beckmann*, L. A. **292**, 1.)

Derivate: Chlorpinakonan, $C_{20}H_{31}Cl$. Schmelzpunkt 75°.

Benzol $p = 25,47$, $d_4^{18} = 0,9105$, $[\alpha]_D^{18} = +44,17°$
„ „ $= 74,08$, „ $= 0,9436$, „ $= +46,50°$.
(*Beckmann*, S. 7.)

α-Methyläther, $C_{20}H_{33}O_2CH_3$. Schmelzpunkt 47°.

Benzol $p = 14,15$, $d_4^{20} = 0,8898$, $[\alpha]_D^{20} = -78,33°$
„ „ $= 56,26$, „ $= 0,9123$, „ $= -81,80°$.
(*Beckmann*, S. 11.)

β-Methyläther, $C_{20}H_{33}O_2CH_3$. Schmelzpunkt 67°.

Benzol $p = 21,70$, $d_4^{20} = 0,8935$, $[\alpha]_D^{20} = -133,50°$.
(*Beckmann*, S. 11.)

Campheroxim, $C_{10}H_{16}:NOH$. Monosymmetrische Prismen. Schmelzpunkt 115°.

Alkohol $p = 20$, $d^{20} = 0,835$, $[\alpha]_D^{20} = -42,40°$
„ „ $= 8,3$, „ $= 0,812$, „ $= -41,38°$.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}:NOH.HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 162° u. Z.

Alkohol $p = 8,3$, $d^{20} = 0,8185$, $[\alpha]_D^{20} = -43,98°$.
(*Beckmann*, L. A. **250**, 352.)

Campherdichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 155 bis 155,5°.

Essigäther $c = 22,34$, $[\alpha]_D = -16,0°$. (*Spitzer*, B. **11**, 1819.)

Chloralcampher, $C_{10}H_{16}O.CCl_3CHO$.

$[\alpha]_D = +143$. (*Paschkis*, *Obermayer*, Pharm. Post 21, 741.)

Chloralhydratcampher, $C_{10}H_{16}O.CCl_3CHOH_2O$. Dickflüssig.
$d = 1,2512$, $[\alpha]_D = +33,45°$.

Chloralalkoholatcampher, $C_{10}H_{16}O.CCl_3CHO.C_2H_5OH$.
$d = 1,1777$, $[\alpha]_D = +36,9°$. (*Zeidler*, Wien. Ak. Ber., 2. Abth. **76**, 253.)

Benzylcampherbromid, $C_{17}H_{21}BrO$. Schmelzpunkt 82°.

$[\alpha]_D = +37,7°$. (*Haller, Minguin*, Bll. [3] **15**, 988.)

Benzylcampherdibromid, $C_{17}H_{20}Br_2O$. Schmelzpunkt 92°.

$[\alpha]_D = +61°$. (*H., M.*)

Monocampherphenol, $C_6H_6O . C_{10}H_{16}O$. Flüssig. Bei —23° Krystalle.

$d^0 = 1{,}0205$, $[\alpha]_D = +20°$. (*Léger*, C. r. **111**, 109.)

Hemicampherphenol, $2\,C_6H_6O . C_{10}H_{16}O$. Flüssig. Bei —50° Krystalle.

$d^0 = 1{,}040$, $[\alpha]_D = +10{,}1°$. (*Lég.*)

Monocampherresorcin, $C_6H_6O_2 . C_{10}H_{16}O$. Krystalle. Schmelzpunkt 29°.

Alkohol, $c = 25{,}1$, $[\alpha]_D = +22{,}1°$. (*Lég.*)

Dicampherresorcin, $C_6H_6O_2 . 2\,C_{10}H_{16}O$. Syrup. Bei 0° Krystalle.

$d^{15} = 1{,}0366$, $[\alpha]_D = +25{,}15°$. (*Lég.*)

α-Naphtolcampher, $C_{10}H_8O . C_{10}H_{16}O$. Syrup. Bei —16° Krystalle.

$d^0 = 1{,}0327$, $[\alpha]_D = +10{,}1°$. (*Lég.*)

β-Naphtolcampher, $3\,C_{10}H_8O . 5\,C_{10}H_{16}O$. Flüssig.

$d^0 = 1{,}0396$, $[\alpha]_D = +22{,}1°$. (*Lég.*)

Salicylsäurecampher, $C_7H_6O_3 . 2\,C_{10}H_{16}O$. Krystalle. Schmelzpunkt 60°.

Alkohol, $c = 20{,}8$, $[\alpha]_D = +27{,}05°$. (*Lég.*)

Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$.

$[\alpha]_j = -7{,}15°$. (*Aschan*, Act. soc. scient. fennice **21**, Nr. 5, p. 1.)

Camphinsäure, $C_9H_{15}COOH$. Zähe Masse.

$[\alpha]_D = +15{,}75°$. (*Montgolfier*, Ann. chim. phys. [5] **14**, 70.)

Campholsäure, $C_7H_{17}COOH$. Schmelzpunkt 105°.

$[\alpha]_j = +49°\,8'$. (*Montgolfier*, l. c.)

Isocampholsäureäthylester, $C_9H_{17}COOC_2H_5$. Siedepunkt 228 bis 229°.

$d^0 = 0{,}9477$, $[\alpha]_D = +21{,}5°$. (*Gaerbet*, Bll. [3] **13**, 769.)

Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$. Schmelzpunkt 128,7°.

$[\alpha]_D = +66{,}75°$. (*Haller*, C. r. **105**, 229.)

Derivate: Methylester. $C_{11}H_{15}O_3CH_3$. Siedepunkt 155 bis 160° (15 mm).

Alkohol . . . $c = 21$, $[\alpha]_D = +61{,}9°$. (*Minguin*, C. r. **112**, 1369.)

Methylcamphocarbonsäuremethylester, $C_{12}H_{17}O_3CH_3$. Schmelzpunkt 85°.

Alkohol . . . $c = 11{,}2$, $[\alpha]_D = +17{,}25°$. (*Minguin.*)

Aethylester, $C_{12}H_{17}O_3C_2H_5$. Schmelzpunkt 60 bis 61°.

Alkohol . . . $c = 11{,}9$, $[\alpha]_D = +13{,}8°$. (*Minguin.*)

Oxycamphocarbonsäure, $C_8H_{14}COOH.CH_2COOH$. Schmelzpunkt 234°.

Derivate: Methylverbindung, $C_8H_{14}COOH.CH(CH_3).COOH$. Schmelzpunkt 175°.

$[\alpha]_D = +26{,}31°$. (*Haller* und *Minguin*, C. r. **118**, 691.)

Monäthylester, $C_8H_{14}COOC_2H_5.CH_2COOH$. Flüssig. Siedepunkt 228 bis 230°.

$[\alpha]_D = +51{,}1°$. (*Haller*, *Minguin*, C. r. **110**, 410.)

Diäthylester, $C_8H_{14}COOC_2H_5.CH_2COOC_2H_5$. Flüssig. Siedepunkt 220 bis 230° (160 mm).

Alkohol $c = 27{,}0°$, $[\alpha]_D = +49{,}6$ bis $+50{,}6°$. (*H.*, *M.*)

Monobenzylester, $C_8H_{14}COOC_7H_7.CH_2COOH$. Oel. Siedepunkt 250 bis 275° bei 10 mm.

Alkohol . . . $c = 7{,}6$, $[\alpha]_D = +52{,}62°$. (*Minguin*, C. r. **112**, 1454.)

Dibenzylester, $C_8H_{14}COOC_7H_7.CH_2COOC_7H_7$. Klebr. Flüssigkeit. Siedepunkt 260 bis 269° bei 10 mm.

Alkohol . . . $c = 9{,}85$, $[\alpha]_D = +35{,}5°$. (*M.*)

Mononitril (Cyancampholsäure), $C_8H_{14}COOH.CH_2CN$. Krystalle. Schmelzpunkt 164°.

Alkohol . . . $c = 19{,}5$, $[\alpha]_D = +64{,}61°$. (*Minguin*, C. r. **112**, 51.)

Mononitriläthylester, $C_8H_{14}COOC_2H_5.CN$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 57 bis 58°.

Alkohol . . . $c = 22{,}3$, $[\alpha]_D = +57{,}7°$. (*Haller*, C. r. **109**, 68.)

Mononitrilbenzylester, $C_8H_{14}COOC_7H_7.CN$. Krystalle. Schmelzpunkt 70 bis 71°.

Toluol $c = 28{,}5$, $[\alpha]_D = +42{,}8°$. (*Minguin*, C. r. **112**, 51.)

Mononitrilphenylester, $C_8H_{14}COOC_6H_5.CN$. Siedepunkt 267 bis 270° bei 40 mm.

Alkohol . . . $c = 27{,}1$, $[\alpha]_D = +26{,}66°$. (*Minguin*, C. r. **112**, 101.)

Mononitril-β-naphtylester, $C_8H_{14}COOC_{10}H_7.CN$. Krystalle. Schmelzpunkt 117°.

Toluol $c = 32{,}1$, $[\alpha]_D = +17{,}1°$. (*Minguin*, C. r. **112**, 102.)

Monamid, $C_8H_{14}COOH.CH_2CONH_2$. Schmelzp. 205 bis 206°.

Alkohol $c = 9{,}18$, $[\alpha]_D = +63{,}5°$.

d-**Camphersäure**, $C_{10}H_{16}O_4$. Entsteht bei der Oxydation des *d*-(Laurineen-)Camphers durch Salpetersäure. Monokline Krystalle. Die Ausgaben über den Schmelzpunkt schwanken zwischen 170 und 188°. Z. B. 188° (*Friedel*, C. r. **108**, 984); 187° corr. (*Riban*, C. r. **80**, 1381).

Zahlreiche Beobachtungen führte *Hartmann* (B. **21**, 223) aus, deren Resultate folgende sind.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ für $t = 20^0$	Gültig für	$[\alpha]_D$ für $p = 15$
Abs. Alkohol	47,178 + 0,01174 p 48,352 — 0,01174 q	p = 17 — 43 q = 57 — 83	+ 47,35
Aceton	50,689 + 0,00835 p 51,524 0,00835 q	p = 8 — 15,5 q = 84,5 — 92	+ 50,81
Eisessig	45,921 + 0,04904 p 50,825 — 0,04904 q	p = 6 — 16 q = 84 — 94	+ 46,66

Derivate: Salze. *Hartmann* (B. **21**, 224) ermittelte folgende Zahlen, die für wässerige Lösung und $t = 20^0$ gelten. Die Werthe von p beziehen sich auf wasserfreies Salz.

Salz	$[\alpha]_D^{12}$	Gültig für	$[\alpha]_D$ für $p = 10$
$Li_2C_{10}H_{14}O_4$	17,750 + 0,23257 p 41,007 — 0,23257 q	p = 13 — 25 q = 75 — 87	+ 20,08
Na_2 „	14,778 + 0,21288 p 36,066 — 0,21288 q	p = 11 — 37 q = 63 — 89	+ 16,91
K_2 „	13,081 + 0,13994 p 27,075 — 0,13994 q	p = 19 — 43 q = 57 — 81	+ 14,48
$(NH_4)_2$ „	16,447 + 0,14242 p 30,689 — 0,14242 q	p = 11 — 37 q = 63 — 89	+ 17,87
Mg „	17,824 + 0,18779 p 36,653 — 0,18779 q	p = 8 — 16 q = 84 — 92	+ 19,70
Ca „	16,457 + 0,12286 p 28,733 — 0,12286 q	p = 3 — 6 q = 94 — 97	+ 17,69
Ba „	10,908 + 0,12980 p 23,888 — 0,12980 q	p = 18 — 36 q = 64 — 82	+ 12,21

Mit diesen Zahlen stimmen die Beobachtungen von *Thomsen* (J. pr. Ch. [2] **35**, 157) gut überein. Derselbe untersuchte auch die specifische Drehung des camphersauren Natrons und den Einfluss überschüssiger Natronlauge auf dieselbe.

Landolt (Opt. Drehungsverm., 1. Aufl., S. 225) giebt folgende Zahlen:

Wasser $t = 20^0$, $C_{10}H_{14}O_4K_2$ c = 4 bis 16, $[\alpha]_D = 14{,}39 + 0{,}06\,c$
„ „ = 20, „ Na_2 „ = 2 „ 9, „ $= 16{,}62 + 0{,}06\,c$
„ „ = 20, „ $(NH_4)_2$ „ = 4 „ 17, „ $= 16{,}98 + 0{,}13\,c$

Ester. Ueber die Benennung der Camphersäureester siehe *Brühl* und *Braunschweig* (B. **25**, 1796).

al-Methylester, $C_8H_{14}.COOH.COOCH_3$. Schmelzp. 85 bis 86°, Siedepunkt 193° (15 mm).

$[\alpha]_D = +43{,}55^0$. (*Haller*, C. r. **114**, 1516.)

o-Methylester, $C_8H_{14}.COOCH_3.COOH$. Schmelzp. 75 bis 76°. Siedepunkt 199° (15 mm).

$[\alpha]_D = +51{,}52^0$. (*Haller*, l. c.)

Dimethylester, $C_8H_{14}.COOCH_3.COOCH_3$. Siedepunkt 264° (738 mm), 149,5 (11 mm).

$d_4^{20} = 1{,}0747$, $[\alpha]_D^{22} = +48{,}16°$. (*Brühl*, l. c.)

$d_4^{17} = 1{,}075$, $[\alpha]_D^{17} = +48{,}32°$. (*Walker*, J. Chem. Soc. **61**, 1091.)

$[\alpha]_D^{?} = +44{,}4°$. (*Haller*, l. c.)

al-Aethylester, $C_8H_{14}.COOH.COOC_2H_5$. Schmelzpunkt 57°, Siedepunkt 207 bis 208° (21 mm).

$d^0 = 1{,}1004$, $[\alpha]_D = +23{,}9°$. (*Friedel*, C. r. **113**, 829.)

o-Aethylester, $C_8H_{14}.COOC_2H_5.COOH$. Siedepunkt 216 bis 219° (30 mm).

$d^0 = 1{,}1133$, $[\alpha]_D = +39{,}18°$. (*Friedel*, l. c.)

al-Methyl-*o*-äthylester, $C_8H_{14}.COOCH_3.COOC_2H_5$. Siedepunkt 277° (746 mm), 169,5° (33 mm).

$d_4^{22} = 1{,}0528$, $[\alpha]_D^{22,2} = +38{,}43°$. (*Brühl*, B. **25**, 1799.)

o-Methyl-*al*-äthylester, $C_8H_{14}.COOC_2H_5.COOCH_3$. Siedepunkt 278° (747 mm), 175° (38 mm).

$d_4^{22} = 1{,}0448$, $[\alpha]_D^{22,2} = +45{,}49°$. (*Brühl*, l. c.)

Diäthylester, $C_8H_{14}.COOC_2H_5.COOC_2H_5$. Siedep. 285 bis 286° (750 mm), 155° (12 bis 14 mm).

$d_4^{19,6} = 1{,}0301$, $[\alpha]_D^{19,6} = +36{,}30°$. (*Brühl*, l. c.)

$d^0 = 1{,}0495$, $[\alpha]_D = +37{,}7°$. (*Friedel*, C. r. **113**, 829.)

Phenylhydrazid, $C_8H_4(COO)_2:N.NHC_6H_5$. Schmelzp. 119°.

$[\alpha]_D = +16{,}41°$. (*Haller*, C. r. **114**, 1516.)

Verbindung: $C_{22}H_{34}O_7$. Aus *o*-Methylester und Phenylcyanat. Schmelzp. 78 bis 79°.

$[\alpha]_D = +49{,}33°$. (*Haller*, C. r. **115**, 19.)

Verbindung: $C_{22}H_{34}O_7$. Aus *al*-Methylester und Phenylcyanat. Schmelzpunkt 62°.

$[\alpha]_D = +81{,}45°$. (*Haller*, C. r. **115**, 19.)

Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$. Schmelzpunkt 217°. Ist nach *Hartmann* (B. **21**, 223) in Benzol- oder Chloroformlösung inactiv. Andere Autoren beobachten Linksdrehung.

Benzol $p = 0{,}7705$, $[\alpha]_D = -7{,}12°$.
(*Montgolfier*, Ann. chim. phys. [5] **14**, 86.)

„ $[\alpha]_D = -3{,}7°$.
(*Marsh*, Chem. News **60**, 307.)

„ $[\alpha]_j = -3{,}68°$

Chloroform „ $= 0{,}0°$.
(*Aschan*, Act. soc. scient. fennice **21**, Nr. 5, p. 1.)

Amid, $C_{10}H_{14}O_2.N_2H_4$. Schmelzpunkt 241 bis 242°.

Chloroform, $[\alpha]_D = -10{,}6°$. (*Guareschi*, Centralbl. 1887, S. 1355.)

Chlorid, $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$. Flüssig. Siedepunkt 140° (15 mm).

$[\alpha]_D = -3{,}0$ bis $-3{,}6^0$,

in Benzol . . . „ $= -7{,}1$ „ $-8{,}3^0$. (*Marsh*, Chem. News **60**, 307.)

α-Aminsäure, $C_8H_{14}(CONH_2)COOH$. Schmelzp. 176 bis 177°.

Alkohol $[\alpha]_D = +45^0$.

β-Aminsäure, $C_8H_{14}(CONH_2)COOH$. Schmelzp. 180 bis 181°.

Alkohol $[\alpha]_D = +60^0$.

Nitrilsäure, Cyanolauronsäure, $C_8H_{14}(CN)COOH$. Schmelzpunkt 151 bis 152°.

$[\alpha]_D = +67{,}5^0$. (*Hoogewerff*, *Dorp*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 252.)

Bromcamphersäureanhydrid.

Chloroform $[\alpha]_j = -21{,}1^0$.

Chlorcamphersäureanhydrid.

$[\alpha]_j = -16{,}3^0$. (*Aschan*, Act. soc. scient. fennice **21**, Nr. 5, p. 1.)

Campholid, $C_{10}H_{16}O_2$. Schmelzpunkt 210 bis 212°.

$[\alpha]_D = +5{,}61^0$. (*Haller*, Bll. Soc. Ch. [3] **15**, 984.)

Isocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Schmelzp. 170°, Siedep. 294°.

Alkohol $[\alpha]_D = -48{,}09$. (*Marsh*, Chem. News **60**, 307.)

„ $[\alpha]_D = -46^0$. (*Friedel*, C. r. **108**, 980.)

„ $[\alpha]_j = -48{,}3^0$. (*Aschan*, l. c.)

Derivate: o-Aethylester, $C_{10}H_{15}O_4 . C_2H_5$. Schmelzpunkt 195 bis 197° (18 mm).

$d = 1{,}1159$, $[\alpha]_D = -49{,}51^0$. (*Friedel*, C. r. **113**, 831.)

Diäthylester, $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Siedepunkt 165° (25 bis 28 mm).

$d = 1{,}0473$, $[\alpha]_D = -48{,}53^0$. (*Friedel*.)

Cholecamphersäure (Choloïdansäure), $C_{10}H_{16}O_4$. Aus Cholsäure durch Einwirkung von Salpetersäure. Krystalle, die sich bei 270° bräunen, ohne zu schmelzen.

Abs. Alkohol $c = 6{,}42$, $[\alpha]_D^{18} = +56{,}17^0$

Eisessig „ $= 1{,}44$, „ $= +57{,}83^0$.

Die specifische Drehung in alkoholischer Lösung ist unabhängig von der Concentration (*Latschinoff*, B. **13**, 1052).

Camphoronsäure, $C_6H_{11}(COOH)_3$. Schmelzp. 158 bis 159°.

Wasser . . . $p = 10$, $[\alpha]_j^{19,5} = -26{,}9^0$ ($[\alpha]_D^{19,5} = -23{,}91^0$).

(*Ossian*, *Aschan*, B. **28**, 16.)

Campholytische Säure, $C_8H_{13}COOH$. Oel. Siedepunkt 240 bis 242°.

$d_4^{15} = 1{,}017$, $[\alpha]_D^{10} = -5{,}00^0$. (*Walker*, J. chem. Soc. **63**, 499.)

Derivate: Aethylester. Oel. Siedepunkt 212 bis 213°.

$d_4^{15} = 0{,}962$, $[\alpha]_D^{10} = +5{,}04^0$. (*Walker*, l. c., 498.)

Camphothetische Säure, $C_{16}H_{28}(COOH)_2$.

Derivate: Diäthylester. Flüssig. Siedepunkt 135 bis 140° (15 mm).

$d_4^{18} = 1{,}019$, $[\alpha]_D^{10} = +30{,}6^0$. (*Walker*, J. ch. Soc. 63, 504.)

Dihydroxycyancampholylsäure, $C_8H_{14}COOH.CN$. Schmelzpunkt 109 bis 111°.

Alkohol, $[\alpha]_D = +18{,}20^0$. (*Hoogewerff, Dorp*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 252.)

Dicampher: Smp. 165 bis 166°;

Benzol $p = 5$, $[\alpha]_D^{27} = -28{,}07^0$;

Alkohol $p = 2{,}5^0$, $[\alpha]_D^{22} = -4{,}05^0$.

Dicamphandihydropyridazin: Smp. 155 bis 156°;

Benzol $p = 5$, $[\alpha]_D^{22} = +118{,}13^0$.

Dicamphanhexandion: Smp. 192 bis 193°;

Benzol $p = 3{,}5$, $[\alpha]_D^{27} = +331^0$;

Alkohol $p = 2{,}9$, $[\alpha]_D^{24} = +381^0$.

Dicamphanhexanazin: Smp. 201 bis 202°;

Benzol $p = 5$, $[\alpha]_D^{27} = +51{,}1^0$.

Dicamphenhexadienperoxyd:

Benzol $p = 3{,}5$, $[\alpha]_D^{16} = +296^0$.

Alkohol $p = 2{,}9$, $[\alpha]_D^{15} = +345{,}11^0$.

Camphancamphersäure: Smp. 224 bis 225°;

Alkohol $p = 4{,}75$, $[\alpha]_D^{12,6} = +93{,}6^0$.

α-Dicamphandisäureanhydrid: Smp. 143 bis 144°;

Alkohol $p = 1{,}1$, $[\alpha]_D^{14} = -142^0$.

(*Oddo*, Gazz. chim. ital. 27, X, 149.)

***l*-Campher.** Matricariacampher. In dem Oel von *Matricaria Parthenium*, kann ferner auch durch Oxydation von *l*-Borneol erhalten werden. Schmelzpunkt 178,6° (*Haller*, C. r. 105, 229); Siedep. 204°, $d_{18} = 0{,}9853^0$. Die specifische Drehung in alkoholischer Lösung wurde für rothes Licht ($\lambda = 635$) und $p = 10$ zu $[\alpha]_r = -33$ gefunden, ist also übereinstimmend mit der des Laurineencamphers. Die Formel für die specifische Drehung des letzteren $[\alpha]_r = 45{,}25 - 0{,}1369\,q$ (*Biot*, Ann. chim. phys. [3] 36, 301) ergiebt für $p = 10$ ($q = 90$), $[\alpha]_r = +32{,}9^0$. (*Chantard*, J. pharm Ch. [3] 44, 13; Jahresber. 1863, S. 555.)

Alkohol, $p = 20$, $d_{20}^{20} = 0{,}8255$, $[\alpha]_D^{20} = -44{,}22^0$. (*Beckmann*, L. A. 250, 253.)

Umwandlungsproducte des *l*-Camphers.

***l*-Campherpinakon.** Rechtsdrehend.

Benzol $p = 23{,}74$, $d_4^{20} = 0{,}9075$, $[\alpha]_D^{20} = +26{,}52^0$.

(*Beckmann*, L. A. 292, 25.)

***l*-Campheroxim.** Schmelzpunkt 115°.

Alkohol . . . $p = 20$, $d_{20}^{20} = 0{,}835$, $[\alpha]_D^{20} = +42{,}51^0$

" . . . " $= 8{,}3$, " $= 0{,}812$, " $= +41{,}38$. (*Beckmann*, l. c.)

Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}NOH.HCl$. Schmelzpunkt 162°.

Alkohol $p = 8{,}33$, $d_{20}^{20} = 0{,}8185$, $[\alpha]_D^{20} = +42{,}52°$. (*Beckmann.*)

l-**Camphansäure.**

$[\alpha]_j = +7°$. (*Aschan*, Act. soc. scient. fennice **21**, Nr. 5, p. 1.)

l-**Camphocarbonsäure.** Schmelzpunkt 128,7°.

$[\alpha]_D = -66{,}86°$. (*Haller*, C. r. **105**, 229.)

l-**Camphersäure.** Gleicht völlig der *d*-Camphersäure und dreht ebenso stark nach links, wie diese nach rechts. (*Chantard*, C. r. **37**, 166; Jahresber. 1853, S. 430; *Jungfleisch*, C. r. **110**, 791.)

Absoluter Alkohol . . . $[\alpha]_j = -49{,}5°$. (*Aschan*, l. c.)

l-Bromcamphersäure.

Chloroform $[\alpha]_j = +21{,}6°$. (*Aschan*, l. c.)

l-**Isocamphersäure.** Gleicht der aus *d*-Camphersäure erhaltenen linksdrehenden Isocamphersäure und dreht ebenso stark nach rechts.

$[\alpha]_j = +48{,}6°$. (*Aschan*, l. c.)

l-**Camphoronsäure.**

Wasser $p = 10$, $[\alpha]_j^{19,5} = +27{,}05$, ($[\alpha]_D^{19,5} = +24{,}04°$).
(*Ossian, Aschan*, B. **28**, 16.)

d-**Fenchon**, $C_{10}H_{16}O$. Aus Fenchelöl. Krystalle. Schmelzpunkt 5 bis 6°, Siedepunkt 192 bis 193°, $d^{19} = 0{,}9465$.

a) Direct aus Fenchelöl:

Alkohol $p = 8{,}333$, $d^{18} = 0{,}8045$, $[\alpha]_D^{18} = +71{,}97°$;

b) aus Fenchylalkohol wiedergewonnen.

Alkohol $p = 12{,}93$, $d^{19} = 0{,}8090$, $[\alpha]_D^{19} = +71{,}70°$.
(*Wallach*, L. A. **263**, 132.)

Derivate: Oxim, $C_{10}H_{16}NOH$. Krystalle. Schmelzp. 161°.

Alkohol $p = 1{,}14$, $d^{19} = 0{,}793$, $[\alpha]_D^{19} = +65{,}94°$.
(*Wallach*, L. A. **263**, 132.)

Essigäther $p = 2{,}72$, $d^{14,5} = 0{,}911$, $[\alpha]_D^{14,5} = +52{,}61°$
" " $= 2{,}24$, $d^{14} = 0{,}9115$, $[\alpha]_D^{14} = +52{,}28$
" " $= 1{,}60$, $d^{12,5} = 0{,}9121$, $[\alpha]_D^{12,5} = +51{,}62$.
(*Binz*, Z. physik. Ch. **12**, 725.)

Oximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$. Oel. Siedep. 217 bis 218°, $d^{20} = 0{,}898$.

Alkohol, $p = 6{,}81$, $d^{18} = 0{,}7985$, $[\alpha]_D^{18} = +43{,}31°$. (*Wallach*, l. c.)

l-**Fenchon.** Aus Thujaöl. Krystalle. Schmelzp. 5°, Siedepunkt 192 bis 194°, $d^{20} = 0{,}948$.

Alkohol $p = 14{,}36$, $d^{23} = 0{,}815$, $[\alpha]_D^{23} = -66{,}94°$.
(*Wallach*, L. A. **272**, 102.)

Derivate: Oxim. Verhält sich ganz wie das *d*-Fenchonoxim und dreht bei gleicher Concentration ebenso stark nach links, wie dieses nach rechts (*Wallach*, l. c.).

d-**Caron** (aus *d*-Carvon, $[\alpha]_D = +62^0$), $C_{10}H_{16}O$. Siedep. 210° unter Zersetzung. $d = 0,9567$.

$[\alpha]_D = +173,8^0$. (*Baeyer*, *Brühl*, B. 28, 639.)

Maticocampher, $C_{12}H_{20}O$. Im Maticoöl (*Piper angustifolium*). Hexagonale Krystalle. Schmelzpunkt 94°.

Geschmolzen $d_4^{108} = 0,924$, $[\alpha]_D^{108} = -28,45^0$

Gelöst, Chloroform, $p = 10$ $d_4^{15} = 1,557$, $[\alpha]_D^{15} = -28,73$.

(*H. Traube*, Z. f. Kryst. 22, 47.)

Siehe ferner §. 7, S. 12.

Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$. Im Patchouliöl (*Pogostemon Patchouli*). Hexagonale Prismen. Schmelzp. 54 bis 55°. Siedep. 206°. $d^{4,5} = 1,051$. Geschmolzen, t über 59°, $[\alpha]_D = -118^0$.

Alkohol $[\alpha]_D = -124,5 - 0,21\,c$. (*Montgolfier*, Bll. [2] 28, 414.)

Siehe ferner §. 7, S. 13.

D. Polyterpene.

1. Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.

Cadinen (eigentliches Sesquiterpen). Kommt in vielen ätherischen Oelen vor. Flüssig. Siedepunkt 274 bis 275°. $d^{20} = 0,918$.

Chloroform . . . $p = 13,05$, $d^{9,5} = 1,385$, $[\alpha]_D^{9,5} = -98,56^0$.

Dihydrochlorid, $C_{15}H_{24}.2\,HCl$. Rhomboëdrisch-hemiëdrische Prismen. Schmelzpunkt 118°.

Chloroform . . . $p = 7,212$, $d^{9,5} = 1,460$, $[\alpha]_D^{9,5} = -36,82^0$.

Dihydrobromid, $C_{15}H_{24}.2\,HBr$. Nadeln. Schmelzpunkt 124°.

Chloroform . . . $p = 7,227$, $d^{9,5} = 1,490$, $[\alpha]_D^{9,5} = -36,13^0$.

Dihydrojodid, $C_{15}H_{24}.2\,HJ$. Nadeln. Schmelzpunkt 105 bis 106°.

Chloroform . . . $p = 5,568$, $d^{9,5} = 1,507$, $[\alpha]_D^{9,5} = -48,00^0$.

(*Wallach*, *Conrady*, L. A. 252, 150.)

α-**Paracotol.** Ist vielleicht ein Hydrat des Cadinens, $C_{15}H_{26}O$. Siedepunkt 220 bis 222°.

$d^{15} = 0,9262$, $[\alpha]_D = -11,87^0$. (*Jobst*, *Hesse*, L. A. 199, 75.)

Hanföl. Aus *Cannabis sativa*. Siedepunkt 120 bis 121° (9 mm).

$[\alpha]_D = -10,81^0$. (*Valente*, Gazz. chim. 11, 196.)

Patchoulen. Aus Patchoulicampher. Flüssig. Siedepunkt 254 bis 256°.

$d^{13,5} = 0,937$, $[\alpha]_D = -42,1^0$. (*Montgolfier*, Bll. 28, 415.)

2. Diterpene, $C_{20}H_{22}$.

l-**Diterpilen.** Aus linksdrehendem Terpentinöl:

$d^0 = 0,9446$, $[\alpha]_D = -14,25^0$. (*Lafont*, C. r. 106, 140.)

3. Triterpene, $C_{30}H_{48}$.

d-α-**Amyrilen.** Aus *α*-Amyrin. Krystalle. Schmelzpunkt 134 bis 135°.

Benzol, $c = 4$, $[\alpha]_D = +109{,}48^0$. (*Vesterberg, Bäckström*, B. **20**, 1245.)

Derivate: *α*-Amyrin, $C_{30}H_{49}OH$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 181 bis 181,5°.

Benzol, $c = 3{,}839$, $[\alpha]_D^{16,7} = +91{,}59^0$. (*Vesterberg, Svensson*, B. **23**, 3186.)

Oxy-*α*-amyrin, $C_{30}H_{47}O.OH + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt 207 bis 208°.

Benzol, $c = 1{,}653$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15,5} = +108{,}6^0$. (*Vesterberg, Svensson*, l. c.)

Brom-*α*-amyrin, $C_{30}H_{48}Br.OH$. Krystalle. Schmelzpunkt 177 bis 178°.

Benzol, $c = 2{,}590$, $[\alpha]_D^{16,3} = +72{,}8^0$. (*Vesterberg, Svensson.*)

α-Amyrinacetat, $C_{30}H_{49}.C_2H_3O_2$. Tafeln. Schmelzpunkt 221°.

Benzol, $c = 4{,}074$, $[\alpha]_D^{17,6} = +77{,}0^0$. (*Vesterberg, Svensson.*)

l-α-**Amyrilen.** Aus der *d*-Verbindung mit P_2O_5. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 193 bis 194°.

Benzol, $c = 0{,}8709$, $[\alpha]_D = -104{,}9^0$. (*Vesterberg, Koch*, B. **24**, 3834.)

β-**Amyrilen.** Aus *β*-Amyrin. Krystalle. Schmelzpunkt 175 bis 178°.

Benzol, $c = 1{,}515$, $[\alpha]_D = +112{,}19^0$
„ „ $= 0{,}8$ „ $= +110{,}42$. (*Vesterberg, Bäckström*, B. **20**, 1246.)

Derivate: *β*-Amyrin, $C_{30}H_{49}.OH$. Krystalle. Schmelzpunkt 193 bis 194°.

Benzol, $c = 1{,}9055$, $[\alpha]_D^{19} = +99{,}81^0$. (*Vesterberg, Svensson.*)
„ „ $= 5$ $[\alpha]_D^{15} = +94{,}2$. (*Hesse*, L. A. **271**, 216.)

β-Amyrinacetat, $C_{30}H_{49}.C_2H_3O_2$. Prismen. Schmelzpunkt 236°.

Benzol, $c = 4{,}151$, $[\alpha]_D^{16,7} = +78{,}6^0$. (*Vesterberg, Svensson.*)

β-Amyrinpalmitat, $C_{46}H_{80}O_2$. Im Wachs der Coca. Krystalle. Schmelzpunkt 75°.

Benzol, $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +54{,}5^0$. (*Hesse*, L. A. **271**, 216.)

24. Aetherische Oele.

Die Drehung der activen ätherischen Oele schwankt im Allgemeinen mehr oder weniger nach dem Pflanzentheile, aus dem dieselben gewonnen sind, und der Art ihrer Darstellung (Pressung oder Destillation). Ausserdem konnte bei vielen Oelen authentisch reines Material noch nicht genügend lange Zeit hindurch beschafft werden, um zuverlässige Angaben zu gestatten. Für einzelne Oele aus der Aurantiaceengruppe hingegen gelang es im Laboratorium der Firma *Schimmel u. Co.* in

Leipzig durch Jahre lang fortgesetzte sehr umfangreiche Untersuchungen, Grenzwerthe der Drehung festzustellen, so dass ausserhalb dieser Grenzen fallende Oele mit ziemlicher Sicherheit als verfälscht angesehen werden können.

Im Folgenden sind diese in den Geschäftsberichten der gedachten Firma niedergelegten Zahlen aufgeführt; die angegebenen Drehungen α_D sind die direct abgelesenen Winkel in Graden und Minuten für eine Rohrlänge von 100 mm und Natriumlicht.

Bergamottöl (*Citrus Bergamia* Risso). $d_{15}^{15} = 0,883$ bis 0,886, nicht unter 0,881. $\alpha_D = +9$ bis $+15^0$, nicht über $+20^0$ ansteigend (Hauptbestandtheile: Limonen, Dipenten, Linalool, ca. 38 Proc. Linalylacetat).

Citronenöl (*Citrus Limonum* Risso). $d_{15}^{15} = 0,858$ bis 0,861. $\alpha_D^{20^0} = +59$ bis $+67^0$, nicht unter 59^0. Dem bei anderer Temperatur unter gleichen Umständen beobachteten Drehungswinkel ist für jeden ^{0}C. unter 20^0 abzuziehen 9′, über 20^0 hinzu zu addiren 8,2′. Correction gültig für das Intervall 10 bis 30^0 C. Durch langes Aufbewahren, selbst unter ungünstigen Umständen, erleidet das Rotationsvermögen keine Aenderung (Hauptbestandtheile: Limonen, Citral, kein Pinen).

Pomeranzenöl.

a) Süss (*Citrus Aurantium*). $d_{15}^{15} = 0,848$ bis 0,852. $\alpha_D^{20^0} = +96$ bis $+98^0$, nicht unter $+96^0$. Temperaturcorrection gültig für 10 bis 30^0 C.: für jeden ^{0}C. unter 20^0: $-14,5'$, über 20^0: $+13,2'$ (Hauptbestandtheile: Limonen, Citral).

b) Bitter (*Citrus Bigaradia Duham.*). $d_{15}^{15} = 0,848$ bis 0,852. $\alpha_D^{20^0} = +92$ bis 98^0, nicht unter $+92^0$ (Limonen).

Für die grosse Mehrzahl der übrigen ätherischen Oele haben die Grenzwerthe der optischen Constanten bis jetzt mit gleicher Sicherheit nicht festgestellt werden können. Die Angaben der nachfolgenden Zusammenstellung, welche ebenfalls den bis incl. April 1897 erschienenen Berichten der Firma *Schimmel u. Co.* entnommen sind, dürften trotzdem zur Orientirung unter Umständen nützlich sein. Bei den einzelnen Oelen bedeuten wiederum die ersten Zahlen die bei 15^0 C. bestimmte Dichte, die zweiten den bei mittlerer Temperatur für die Linie *D* im 1 dm-Rohr abgelesenen Drehungswinkel.

Andropogonöl (*Andropogon laniger*). 0,915 bis 0,919, -4 bis $+34^0 38'$. (*Andropogon odoratus*) 0,945 bis 0,95, -22 bis -23^0 (Phellandren).

Angelicaöl (*Archangelica officinalis*). a) Früchte: 0,856 bis 0,89, $+11$ bis $+12^0$. b) Frisches Kraut: 0,869 bis 0,886, $+8$ bis $+21^0$. c) Wurzel: 0,855 bis 0,905, $+25$ bis $+32^0$ (Phellandren, Methyläthylessigsäure).

Anisöl (*Pimpinella Anisum L.*): 0,980 bis 0,990. Sehr schwach linksdrehend bis — 1° 50′ (Anethol, Methylcharicol, Anisketon).

Asa Foetidaöl (*Ferula Asa foetida L.*): 0,975 bis 0,99, — 9° 15′ [Pinen (?), S-haltige Verbindungen, Körper $(C_{10}H_{16}O)n$].

Baldrianöl (*Valeriana officinalis*): 0,93 bis 0,955, — 8 bis 13° (Pinen, Camphen, Borneol, verschiedene Bornylester).

Basilicumöl (*Ocymum Basilicum*): 0,909 bis 0,99, — 22° bis + 16° (Pinen, Cineol, Campher, Linanool, Methylcharicol).

Betelöl (*Piper Betle L.*), Java: 0,958, + 2° 53′ (Betelphenol, Cadinen, Chavicol).

Cajeputöl (*Melaleuca spec.*): 0,92 bis 0,93, je nach Provenienz — 0° 10′ bis — 2° (Cineol, Terpineol, Terpenylacetat).

Calmusöl (*Acorus calamus*). Frische Wurzel: 0,960 bis 0,970, + 20 bis + 31°. Trockene Wurzel: 0,960 bis 0,970, + 13 bis 21°. Handelsöl: 0,962 bis 0,970, nie unter + 10°.

Campherblätteröl (*Camphora officinalis*): 0,932, + 4° 52′ (Campher).

Cardamomenöl (*Elettaria cardamomum*), Ceylon: 0,895 bis 0,910, + 12° bis + 13° [Terpinen, Dipenten (?), Terpineol (?)].

Cascarillöl (*Croton Eluteria*): 0,890 bis 0,93, + 5°.

Cedernblätteröl (*Juniperus virginiana*): 0,884 bis 0,886, + 59° 5′.

Cedernholzöl (*Juniperus virginiana*): 0,940 bis 0,960, — 30° bis 40° (Cedren, Cederncampher). Oele verschiedener Provenienz, unbekannnter botanischer Abstammung 0,906 bis 0,928, — 5° bis + 18° 6′ (Cadinen, Cederncampher).

Coniferenöle:

Terpentinöl (*Pinus spec.*): 0,855 bis 0,876. Rechtsdrehend, französisches linksdrehend (Pinen; in russischen und schwedischen Sorten auch Dipenten, Sylvestren).

Kiefernadelöl (*Pinus silvestris*): schwedisch, 0,872, + 10° 40′; deutsch 0,884 bis 0,886, + 7 bis 10° (Pinen, Sylvestren, Bornylacetat, Cadinen); schottisch 0,885 bis 0,889, — 7° 45′ bis — 19°.

Latschenkieferöl (*Pinus pumilio*): 0,865 bis 0,875, — 5 bis — 9° (Pinen, Phellandren, Sylvestren, 4 bis 7 Proc. Bornylacetat, Sesquiterpen).

Edeltannenöl (*Abies pectinata D. C.*). Nadeln: 0,865 bis 0,875, — 20° bis — 60° (Pinen, Limonen, 4,5 bis 7 Proc. Bornylacetat, Sesquiterpen). Junge Zapfen: 0,855 bis 0,870, — 60 bis — 80° [Pinen, Limonen, Ester $C_{10}H_{17}OCH_3CO$ (0,5 bis 3 Proc.)].

Hemlocktannenöl (*Abies canadensis Mich.*): 0,907, — 20 bis — 26° (Pinen, Camphen, Bornylacetat, Sesquiterpen).

Fichtennadelöl (*Picea vulgaris Lk.*): 0,888, — 21° 40′ (Pinen, Phellandren, Dipenten, Bornylacetat, Cadinen); aus zweijährigen Zapfen 0,892, — 20° 12′.

Tannennadelöl, sibirisches (*Abies sibirica*): 0,91 bis 0,92, — 40 bis — 45° (Bornylacetat).

Corianderöl (*Coriandrum sativum L.*): 0,87 bis 0,88, + 8° bis + 13° (Pinen, Linalool).

Dillöl (*Anethum graveolens L.*), deutsche, russische, rumänische Früchte: 0,895 bis 0,915, + 70 bis + 80° (Limonen, Carvon). Ostindische Früchte: + 40°.

Elemiöl (*Canarium spec.*?): 0,87 bis 0,91, + 45° (Phellandren, Dipenten).

Estragonöl (*Artemisia Dracunculus*): 0,89 bis 0,96, + 2° bis + 9° (Methylchavicol).

Eucalyptusöl (*Eucalyptus spec.*): 0,86 bis 0,95, — 71° bis + 20°, je nach der Abstammung. (Citronellal, Cineol, Citronellon, Pinen, Phellandren, Alkohol und Aldehyde der fetten Reihe.)

Feldthymianöl (*Thymus Serpyllum*): 0,905 bis 0,93, — 1° bis — 11° (Thymol, Carvacrol, Cymol).

Fenchelöl (*Foeniculum vulgare Gaertn.* und Varietäten): 0,920 bis 0,987, + 7° bis + 22°, französisches bis + 48° (Pinen, Phellandren, Dipenten, Limonen, Fenchon, Anethol).

Galbanumöl (*Peucedanum galbanifluum* und Varietäten): 0,91 bis 0,94, — 5° bis + 20° (Cadinen, Pinen).

Geraniumöl (*Pelargonium spec.*). Je nach Herkunft: 0,886 bis 0,906, — 7° bis — 16° (Geraniol, Citronellol, Tiglinsäureester der letzteren, 19 bis 33 Proc.).

Gurjunbalsamöl (*Dipterocarpus spec.*): 0,92 bis 0,93, — 35° bis — 106°.

Hopfenöl (*Humulus lupulus*): 0,855 bis 0,88, bis + 4° 40′ (Terpene, Humulen).

Hundefenchelöl (*Eupatorium Foeniculaceum*): 0,935, + 17° 50′ (Phellandren).

Ingweröl (*Zingiber officinale*): 0,875 bis 0,885, — 26° bis — 44° (Camphen, Phellandren).

Krauseminzöl (*Mentha viridis L.*): 0,92 bis 0,98, bis — 43° (Carvon).

Kümmelöl (*Carum Carvi*): 0,905 bis 0,915, + 70° bis + 85° (Limonen, Carvon).

Lavendelöl (*Lavandula vera*), französisch: 0,885 bis 0,895, — 3 bis — 9° (Linalool, Linalylacetat 30 bis 45 Proc., Geraniol, Cineol); englisch: 0,885 bis 0,90, — 7° bis — 10° (viel Cineol, Linalylacetat 7 bis 10 Proc.)

Limetteöl, italienisches (*Citrus limetta*): 0,872, + 58° 15′; westindisches (*Citrus medica var. acida*): 0,880 bis 0,885, + 35° bis + 40° (Limonen, Citral).

Macisöl (*Myristica officinal.*): 0,91 bis 0,93, + 10° (Pinen, Myristicin).

Majoranöl (*Origanum Majorana L.*): 0,89 bis 0,91, + 15° bis 18°.

Mandarinenöl (*Citrus madurensis Loureiro*): 0,854 bis 0,858, + 65° bis + 75° (Citral, Limonen).

Mastixöl (*Pistacia lentiscus*): 0,855 bis 0,87, + 22° bis + 27°.

Orangenblüthenöl. 1) bitter (*Citrus Bigaradia Duham.*): 0,870 bis 0,885, + 5° bis + 10°; 2) süss (*Citrus aurantium*): 0,87 bis 0,89, + 16° bis + 29° (Limonen, Linalool, Linalylacetat).

Palmarosaöl (*Andropogon Schoenanthus L.*): 0,888 bis 0,896, — 1° 40′ bis + 1° 45′ (Dipenten, Geraniol, Geranylester).

Pfefferminzöl (*Mentha piperita*). Deutsch: 0,902 bis 0,915, — 25° bis — 32°; englisch: 0,900 bis 0,910, — 22° bis — 31°; amerikanisch: 0,910 bis 0,920, — 25° bis — 33°; japanisch: 0,895 bis 0,905, — 26° bis — 42° (Menthol, Menthon, Mentholester der Essigsäure und Isovaleriansäure, Aldehyde, Terpene).

Poleyöl (*Mentha Pulegium, Hedeoma pulegioides*): 0,93 bis 0,96, + 17° bis + 23° (Pulegon).

Rainfarrnöl (*Tanacetum vulgare*). Frisches Kraut: 0,915 bis 0,930, trockenes 0,954, + 30° bis 45°; englisch ca. — 27° (Thujon, Campher, Borneol).

Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis*). Nicht unter 0,900, französisch + 1° 30′ bis + 11°; italienisch + 0° 45′ bis + 4° 30′ (Pinen, Cineol, Borneol, Campher).

Sadebaumöl (*Juniperus Sabina*): 0,910 bis 0,925, + 45° bis + 60° (Pinen, Cadinen).

Sandelholzöl (*Santalum spec.*). Ostindisches 0,975 bis 0,980, — 17° bis — 20°; westindisches 0,963 bis 0,967, ca. + 26°; australisches 0,953, + 5° 20′ (Santalol).

Sassafrasöl (*Sassafras officinalis*). Blätter: 0,872, — 6° 25′; Rinde: 1,065 bis 1,095, + 1° bis + 4° (Pinen, Phellandren, Safrol, Eugenol, Campher).

Sellerieöl (*Apium graveolens*). Frische Blätter: 0,848 bis — 0,850, + 48° bis + 52°; Samen: 0,870 bis 0,895, + 67° bis + 79° (Limonen).

Spiköl (*Lavandula Spica D. C.*): 0,905 bis 0,915, meist bis 3°, selten bis + 7° [Pinen, Cineol, Linalool, Campher, Borneol, Terpineol (?), Geraniol (?)].

Sternanisöl (*Illicium verum*): 0,98 bis 0,99, + 0° 40′ bis — 2° (Pinen, Phellandren, Methylchavicol, Anethol etc.).

Storaxöl (*Liquidambar orientalis Mill.*): 0,89 bis 1,06, — 15° (Styrol, Zimmtsäureester).

Thujaöl (*Thuja occidentalis Mill.*): 0,915 bis 0,925, — 6° bis — 13° (Thujon, Fenchon, Pinen).

Wachholderbeeröl (*Juniperus communis*): 0,865 bis 885, $\pm 0^0$ bis -18^0; (*Juniperus phoenicea*): 0,859, $-4^0 55'$ (Pinen, Cadinen, Wachholderbeercampher).

Weihrauchöl (*Boswellia spec.*): 0,875 bis 0,885, $-11^0 35'$ (Pinen, Phellandren, Dipenten).

Ylang-Ylangöl (*Anona odoratissima*): 0,91 bis 0,95, -20^0 bis -55^0 (Benzoësäureester, Linalool, Geraniol etc.).

Zwiebelöl (*Allium cepa*): 1,040, -5^0 ($C_6H_{12}S_2$).

25. Harzsäuren.

Dextropimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$.

Chloroform . . . $c = 10{,}10$, $t = 20^0$, $[\alpha]_D = +73{,}36^0$.
(*Rimbach*, Ber. d. D. Pharm. Ges. 1896, S. 63.)

Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$.

$[\alpha]_D = -66{,}66$ bis $-67{,}34^0$. (*Mach*, Monatsh. f. Ch. 15, 627.)

Podocarpinsäure, $C_{17}H_{22}O_3$.

Alkohol . . . $c = 4$ bis 9, $[\alpha]_D = +136^0$
Aether . . . „ $= 4$ „ 7, „ $= +130$. (*Oudemans*, L. A. 166, 65.)

Natriumsalz, $C_{17}H_{21}O_3Na + 8H_2O$.

Wasser	$c = 4{,}6$,	$[\alpha]_D = 82^0$	
„	„ $= 6{,}4$,	„ $= 79$	
„	„ $= 13{,}8$,	„ $= 73$	
Alkohol, 93 Proc. . .	„ $= 9$,	„ $= 86$.	(*Oudemans*, l. c.)

Turpethinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$. Schmelzpunkt 168^0.

$[\alpha]_D = -37{,}49^0$.

Convolvulinsäure. Schmelzpunkt 175^0.

$[\alpha]_D = -45{,}30$. (*Kromer*, Z. Oesterr. Apothek.-V. 49, 520.)

26. Alkaloide.

Alkaloide der Aconitumarten.

Aconitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt $188{,}5^0$ (corr.).

Alkohol . . . $p = 3{,}726$, $[\alpha]_D^{23} = +11{,}01^0$ }
„ . . . $c = 2{,}746$, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}10$ } (*Dunstan*, *Ince*, J. chem. Soc. 59, 281.)

Früher als linksdrehend angegeben, z. B. *Jürgens*, Jahresb. 1885, 1722.

Bromhydrat, $C_{33}H_{45}NO_{12}.HBr + 2^1/_2H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 5{,}183$, $[\alpha]_D^{20} = -31{,}3^0$ }
Umkrystallisirt . . $p = 1{,}95$, „ $= -30{,}47$ } (*Dunstan*, *Ince*, a. a. O.)

Isaconitin (Napellin), $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Krystalle. Schmelzpunkt 125⁰ (corr.).

Alkohol . . . $c = 7{,}86$, $[\alpha]_D^{15} = +4{,}48^0$.

Chlorhydrat, $C_{33}H_{45}NO_{12} . HCl + H_2O$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 268⁰ (corr.).

Wasser . . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = -28{,}74^0$.

Bromhydrat, $C_{33}H_{45}NO_{12} . HBr$. Nadeln. Schmelzpunkt 282⁰ (corr.).

Wasser . . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = -30{,}47^0$.

Jodhydrat, $C_{33}H_{45}NO_{12} . HJ$. Krystalle. Schmelzpunkt 242⁰ (corr.).

Wasser . . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = -26{,}94^0$.

(*Dunstan*, *Harrison*, J. chem. Soc. 63, 445.)

Pyroaconitin, $C_{31}H_{41}NO_{10}$.

Wasser . . . $c = 1{,}121$, $[\alpha]_D^{15} = -90{,}99^0$.

Bromhydrat, $C_{31}H_{41}NO_{10}HBr$.

Wasser . . . $c = 2{,}136$, $[\alpha]_D^{15} = -46{,}8^0$.

Pyroaconin, Chlorhydrat, $C_{24}H_{37}NO_9 . HCl + H_2O$.

Wasser . . . $c = 1{,}96$, $[\alpha]_D^{15} = -102{,}07^0$.

(*Dunstan*, *Carr*, J. chem. Soc. 65, 176.)

Aconin, $C_{26}H_{41}NO_{11}$. Amorph. Schmelzpunkt 132⁰ (corr.). Durch Hydrolyse aus Isaconitin.

Wasser . . . $p = 3{,}534$, $d_4^{15} = 1{,}01$, $[\alpha]_D^{15} = +23^0$.

Chlorhydrat, $C_{26}H_{41}NO_{11} . HCl + 2H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 175,5⁰ (corr.).

Wasser . . . $p = 5{,}75$ (wasserfrei), $d_4^{15} = 1{,}015$, $[\alpha]_D^{15} = -7{,}71^0$.

(*Dunstan*, *Passmore*, J. chem. Soc. 61, 400.)

Wasser . . . $c = 2{,}398$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -7{,}72^0$.

(*Dunstan*, *Harrison*, a. a. O.)

Lycaconitin, $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 2H_2O$. Amorph. Schmelzpunkt 111,7 bis 114,8⁰.

Alkohol, $p = 10$, $[\alpha]_D^{?} = +31{,}5^0$. (*Dragendorff*, *Spohn*, B. 17, Ref. 378.)

Atisin, $C_{22}H_{31}NO_2$ (aus *Aconitum heterophyllum*): Alkohol, $[\alpha]_D = -19{,}6^0$.

Chlorhydrat	$(C_{22}H_{31}NO_2)HCl$,	Smp. 296⁰,	Wasser,	$[\alpha]_D = +18{,}46^0$
Brom „	„ „ HBr,	„ 273⁰,	„	„ $= +24{,}3$
Jod „	„ „ HJ,	„ 279 bis 280⁰,	„	„ $= +27{,}4$.

(*Jowett*, Chem. News 74, 120.)

Arginin, $C_6H_{14}N_4O_2$. Die freie Base ist nicht untersucht.

Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_4O_2 . HCl$. Monokline Krystalle.

Wasser . . . $c = 8$, $[\alpha]_D^{19} = +33{,}1^0$.

Nitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 . HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Wasser . . . $c = 10$, $[\alpha]_D^{19} = +28{,}75^0$.

(*Schulze*, *Steiger*, Z. physiol. Ch. **11**, 43.)

Aribin, $C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 229°. Inactiv. (*Rieth*, Inaug.-Diss., Göttingen 1861.)

Aspidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 205 bis 206°.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . .	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15}$	$= -100{,}2^0$
Chloroform	„ $= 2$,	„	$= -83{,}6$
Wasser + 3 Mol. HCl . .	„ $= 2$,	„	$= -61{,}6$
„ + 10 „ „ . .	„ $= 2$,	„	$= -62{,}2$.

(*Hesse*, L. A. **211**, 254.)

Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$. Warzen. Schmelzpunkt 162°.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -72{,}3^0$. (*Hesse*, a. a. O., 259.)

Quebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$. Prismen. Schmelzpunkt 214 bis 216° (uncorr.). (*Hesse*, B. **13**, 2308.)

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15}$	$= +62{,}5^0$	(*Hesse*, L. A. **211**, 265.)
Chloroform	„ $= 2$,	„	$= +18{,}6$	

Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 156°.

Alkohol [96 (?) vol.-proc.] . . . $c = 0{,}454$, $[\alpha]_D^{15} = -49{,}5^0$.

(*Hesse*, L. A. **166**, 272.)

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 115 bis 116°.

Absol. Alkohol . . $c = 3{,}22$, $[\alpha]_D^{15} = -0{,}4^0$. (*Hesse*, L. A. **271**, 101.)

Alkohol „ $= 6{,}67$, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}89^0$. (*Will*, *Bredig*, B. **21**, 2777.)

Nach *Ladenburg* (B. **21**, 3065) und *Gadamer* (Arch. Pharm. **234**, 543) ist Atropin optisch inactiv.

Das *Atropinum naturale* ist ein Gemisch von Atropin und Hyoscyamin.

Sulfat, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle.

Wasser . . . $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -8{,}8^0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$. Schmelzpunkt 59°.

Absol. Alkohol, $p = 2{,}65$, $[\alpha]_D^{15} = -13{,}7^0$. (*Hesse*, L. A. **271**, 111.)

Schmelzpunkt 56°.

Wasser . . . $[\alpha]_D = -14{,}97^0$. (*Zuboldt*, Diss., Marburg 1895.)

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 108 bis 109°.

Absol. Alkohol	$c = 17{,}2$,	$[\alpha]_D^{20}$	$= -21{,}60^0$	(*Will*, B. **21**, 1717.)
„ „	„ $= 12{,}4$,	„	$= -21{,}76$	
„ „	„ $= 6{,}2$,	„	$= -21{,}25$	
„ „	„ $= 3{,}1$,	„	$= -20{,}26$	
Alkohol (50 proc.)	„ $= 12{,}4$,	„	$= -20{,}27$	

Alkohol $c = 1$ bis 12, $[\alpha]_D^{20} = -21{,}016 - 0{,}0154\,c$.
(*Hammerschmidt*, *Will* u. *Bredig*, B. **21**, 2784.)

Absol. Alkohol . . . $c = 3{,}22$, $[\alpha]_D^{15} = -20{,}3^0$. (*Hesse*, L. A. **271**, 103.)

Durch Basen wird Hyoscyamin in Atropin überführt. (*Will* und *Bredig*, B. **21**, 2777.)

Sulfat, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 201⁰.

Wasser . . . $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -28{,}6^0$. (*Hesse*, a. a. O.)
„ . . . $p = 2{,}9$, $[\alpha]_D = -26{,}8$ bis $-27{,}3^0$.
(*Gadamer*, Arch. Pharm. **234**, 543.)

Oxalat, wasserfrei.

Wasser . . . $p = 1{,}6$, $[\alpha]_D = -24{,}07^0$. (*Gadamer*, l. c.)

Pseudohyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 133 bis 134⁰.

Absol. Alkohol . . . $p = 5{,}26$, $[\alpha]_D^? = -21{,}15^0$.
(*Merck*, Arch. Pharm. **231**, 117.)

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$ (?). Harte, firnissartige, durchsichtige Masse. Schmelzpunkt 55⁰.

Absol. Alkohol . . . $c = 2{,}65$, $[\alpha]_D^{15} = -13{,}7^0$. (*Hesse*, L. A. **271**, 110.)

Die Drehung wird durch einen geringen Zusatz von Natronlauge stark vermindert.

Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Wasser . . . $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = -22{,}5^0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Bebirin, $C_{18}H_{21}NO_3$. Schmelzpunkt 214⁰.

Absol. Alkohol $p = 1{,}6$, $[\alpha]_D^{28} = -298^0$. (*Scholtz*, B. **29**, 2058.)

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + 4H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 120⁰. Inactiv.

Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 138 bis 150⁰ (aus Wasser); 208 bis 214⁰ (aus Alkohol krystallisirt).

1 Vol. Alkohol (97 vol.-proc.) + 2 Vol. Chloroform, $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = +131{,}6^0$.
(*Hesse*, B. **19**, 3192.)

Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}NO_3 . HCl + 2H_2O$. Nadeln.

Wasser . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +163{,}6^0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 132⁰.

Chloroform $c = 2{,}552$, $[\alpha]_D^{17} = -67{,}8^0$
Wasser + 2 Mol. HCl . . . „ $= 4{,}050$, „ $= -127{,}3$.
(*Freund*, *Will*, B. **19**, 2797.)
Chloroform $c = 3{,}042$, $[\alpha]_D = -57{,}5^0$.
(*Eijkman*, Rec. Trav. chim. **5**, 290.)

Methylhydrastin-Hydrochlorid, $C_{22}H_{23}NO_6 . HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 241°. In wässeriger Lösung inactiv. (*Freund*, *Rosenberg*, B. 23, 404.)

Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 116 bis 117°. In wässeriger Lösung inactiv. (*Freund*, *Will*, a. a. O.)

Chelerythrin (Sanguinarin), $C_{17}H_{15}NO_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 160°. Inactiv.

China-Alkaloide[1]).

Cupreïn, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 197 bis 198°. Die folgenden Bestimmungen des Alkaloids und dessen Salze sind sämmtlich von *Oudemans* (Rec. Trav. chim. 8, 153) ausgeführt:

Absol. Alkohol . . .	c =	0,69,	1,24,	1,78°
„ „ . . .	$[\alpha]_D^{17}$ =	— 175,4,	— 175,5,	— 173,3°
Alkohol (97 proc.) .	c =	1,50,	$[\alpha]_D^{16}$ = — 175,3°.	

Neutrales Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HCl + H_2O$. Farblose Nadeln.

Wasser	c = 0,567,	$[\alpha]_D^{17}$ = — 157,1°;	Alkaloid $[\alpha]_D^{17}$ = — 184,7°
„	„ = 0,871,	„ = — 154,8;	„ „ = — 182,0
Absol. Alkohol .	„ = 0,927,	„ = — 169,7;	„ „ = — 199,8
„ „ .	„ = 1,421,	„ = — 167,3;	„ „ = — 196,7.

Saures Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2HCl$, harte Krystalle; $+ 2H_2O$, rhombische Krystalle.

Wasser, c = 1,194 (wasserhaltig),	$[\alpha]_D^{17}$ = — 211,0°;	Alkaloid $[\alpha]_D^{17}$	= — 283,8°
„ „ = 2,508 „	„ = — 210,6;	„ „	= — 282,3
„ „ = 4,687 „	„ = — 206,0;	„ „	= — 276,2
„ „ = 8,589 „	„ = — 200,4;	„ „	= — 268,6
„ „ = 17,278 „	„ = — 191,1;	„ „	= — 256,2
„ + 5,26 ccm Norm. HCl	c = 2,088 (wasserhaltig),	„	= — 210,8;
		Alkaloid „	= — 282,6.
„ + 10,53 „ „ „	„ = 2,070 (wasserhaltig),	„	= — 210,2;
		Alkaloid „	= — 281,7.
„ + 22,73 „ „ „	„ = 21,987 (wasserhaltig),	„	= — 205,5;
		Alkaloid „	= — 276,4.
„ + 52,63 „ „ „	„ = 2,085 (wasserhaltig),	„	= — 199,5;
		Alkaloid „	= — 267,8.
„ + 90,90 „ „ „	„ = 2,056 (wasserhaltig),	„	= — 194,0;
		Alkaloid „	= — 260,9.

[1]) Zahlreiche frühere Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Alkaloide sind ausgeführt worden von *Bouchardat* (Ann. chim. phys. [3] 9, 213), *Bouchardat* und *Boudet* (Journ. Pharm. Chim. [3] 23, 288), *Buignet* (ebenda [3] 40, 268), *De Vrij* und *Alluard* (C. r. 59, 201). Die Angaben beziehen sich auf den *Biot*'schen rothen Strahl, sie sind gegenwärtig kaum mehr brauchbar, da die Art des Lösungsmittels sowie die Concentration meist nicht angegeben ist.

Neutrales Bromhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HBr + H_2O$. Weisse Nadeln.

Wasser $c = 0,491$, $[\alpha]_D^{17} = -145,8^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -192,7^0$
„ „ $= 1,180$, „ $= -144,8$; „ „ $= -191,1$
Absol. Alkohol „ $= 1,434$, „ $= -139,2$; „ „ $= -183,7$
„ „ „ $= 1,687$, „ $= -137,3$; „ „ $= -181,1$.

Saures Bromhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2HBr$. Krystalle.

Wasser $c = 1,564$, $[\alpha]_D^{17} = -189,0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -287,7^0$
„ „ $= 2,991$, „ $= -184,6$; „ „ $= -281,0$
„ „ $= 7,012$, „ $= -176,8$; „ „ $= -268,6$.

Neutrales Jodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HJ$. Krystalle.

Wasser $c = 0,802$, $[\alpha]_D^{17} = -126,3^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -178,4^0$
Absol. Alkohol „ $= 0,982$, „ $= -128,3$; „ „ $= -180,9$.

Saures Jodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2HJ$ (bei 150⁰). Gelbe Krystalle.

Wasser $c = 1,504$, $[\alpha]_D^{17} = -151,2^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -283,2^0$
„ „ $= 1,491$, „ $= -147,6$; „ „ $= -276,4$.

Neutrales Nitrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HNO_3 + 2H_2O$. Weisse Nadeln.

Wasser $c = 1,129$, $[\alpha]_D^{17} = -138,4^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -182,5^0$.

Saures Nitrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2HNO_3 + H_2O$. Hellgelbe Kryst.

Wasser . . . $c = 1,283$, $[\alpha]_D^{17} = -179,4^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -289,1^0$
„ . . . „ $= 2,347$, „ $= -193,4$; „ „ $= -283,2$
„ . . . „ $= 3,815$, „ $= -188,9$; „ „ $= -276,7$
„ . . . „ $= 5,035$, „ $= -189,8$; „ „ $= -278,0$
„ . . . „ $= 6,551$, „ $= -188,9$; „ „ $= -276,7$.

Chlorat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HClO_3$. Weisse feine Nadeln.

Wasser . . . $c = 1,033$, $[\alpha]_D^{17} = -144,9^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -184,4^0$.

Neutrales Sulfat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle.

Wasser . . . $c = 0,905$, $[\alpha]_D^{17} = -202,4^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -289,9^0$
„ . . . „ $= 1,087$, $[\alpha]_D^{18} = -197,1$; „ $[\alpha]_D^{18} = -282,3$
„ . . . „ $= 1,110$, $[\alpha]_D^{19,5} = -196,7$; „ $[\alpha]_D^{19,5} = -281,7$
„ . . . „ $= 1,437$, $[\alpha]_D^{18} = -197,4$; „ $[\alpha]_D^{18} = -282,8$
„ . . . „ $= 1,563$, $[\alpha]_D^{16} = -200,1$; „ $[\alpha]_D^{16} = -286,6$
„ . . . „ $= 1,605$, $[\alpha]_D^{17} = -199,2$; „ $[\alpha]_D^{17} = -285,3$
„ . . . „ $= 2,130$, $[\alpha]_D^{18} = -197,0$; „ $[\alpha]_D^{18} = -282,2$
„ . . . „ $= 2,766$, $[\alpha]_D^{17} = -196,1$; „ $[\alpha]_D^{17} = -280,9$.
(*Oudemans*, S. 166.)

Formiat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . CH_2O_2$. Weisse Nadeln.

Wasser $c = 0,4804$, $[\alpha]_D^{17} = -163,8^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -183,0^0$. (S. 167.)

Ueber den Einfluss der Alkalien [KOH, NaOH, LiOH, $Ba(OH)_2$, NH_3] auf das specifische Drehungsvermögen des Cupreïns hat *Oudemans* ebenfalls Untersuchungen angestellt. (Rec. Trav. chim. **9**, 171.)

Chinin (Cupreïnmethylester), $C_{19}H_{21}N_2O.OCH_3 + 3H_2O$. (*Grimaux*, C. r. **114**, 672). Krystalle. Schmelzpunkt 172,8° (corr.).

Aether (d = 0,7296) c = 1,5 bis 6, $[\alpha]_D^{15} = -158,7 + 1,911\,c$
Alkohol (97 vol.-proc.) „ = 1 „ 10, „ $= -145,2 + 0,657\,c$
Chlorof.-Alkohol-M., $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -141,0$; $c = 5$, $[\alpha]_D^{15} = -140,5$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 206.)

Anhydrid, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Amorph.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = -170,5°$; $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -169,25°$
Chloroform „ = 2, „ = $-116,0°$; „ = 5, „ = $-106,6$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 208.)

Die folgenden Beobachtungen a, b, c wurden von *Oudemans* (L. A. **182**, 44) ausgeführt.

a) Absoluter Alkohol. Bestimmungen für verschiedene Concentrationen und Temperaturen:

t	$c = 1$	$c = 2$	$c = 3$	$c = 4$	$c = 5$	$c = 6$
0°	— 171,4	— 169,6	— 167,9	— 166,1	— 164,2	— 162,4
5	170,5	168,7	167,0	165,2	163,4	161,6
10	169,6	167,8	166,1	164,4	162,7	160,9
15	168,9	167,1	165,4	163,7	162,1	160,4
20	168,2	166,6	164,8	163,2	161,6	159,8.

b) Wasserhaltiger Alkohol, $c = 1,62$, $t = 17°$:

Proc.-Geh. des Alkohols .	100,0	94,9	93,5	90,5	83,3	73,9	65,1
$[\alpha]_D$	— 167,5°	169,7	170,4	171,9	174,3	176,1	176,5°.

c)

	Benzol	Toluol	Chloroform	
c =	0,61	0,39	0,775	1,465
$[\alpha]_D^{17}$ =	— 136	— 127	— 126	— 117°

Chloroform-Alkohol-Mischung . . $p = 0,7$ bis 2,3, $[\alpha]_D^{16,8-17,4} = -164,4°$.
(*Lenz*, Fresen. Z. **27**, 549.)

Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$. Lange asbestartige Prismen.

a) Wasser c = 1,54 bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -133,7°$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -163,6°$.
Absol. Alkohol c = 1,54 bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -138,0°$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -169,0°$.
(*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)

Die folgenden Angaben b) bis e) sind von *Hesse* (L. A. **176**, 210):

b) Wasser c = 1 bis 3, $[\alpha]_D^{15} = -144,98 + 3,15\,c$,
Alkaloid „ $= -167,41 + 4,71\,c$,
2 Mol. HCl + Wasser c = 1 bis 7, „ $= -229,46 + 2,21\,c$,
Alkaloid „ $= -280,78 + 3,31\,c$,
Alkohol (97 vol.-proc.) c = 1 bis 10,
$[\alpha]_D = -147,30 + 1,958\,c - 0,1039\,c^2 + 0,00211\,c^3$.

c) Bei Anwendung von wasserhaltigem Alkohol zeigt die specifische Drehung ein Maximum, wenn der Alkoholgehalt 60 Volum-Procente beträgt. Für $c = 2$ und $t = 15°$ ergaben sich folgende Zahlen:

Alkoholgehalt:					
Vol.-Proc.	97	90	85	80	70
$[\alpha]_D =$	$-143,86$	$-160,75$	$-168,25$	$-174,75$	$-182,27^0$

Alkoholgehalt:					
Vol.-Proc.	60	50	40	20	0 (Wasser)
$[\alpha]_D =$	$-187,75$	$-187,50$	$-182,82$	$-166,59$	$-138,75^0$

Chloroform-Alkohol-Mischung, $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -126,25^0$.

d) Chloroform. Wasserfreies Salz, $c = 0,9$ bis 9:

$$[\alpha]_D^{15} = -81,81 + 23,756\,c - 3,9556\,c^2 + 0,2198\,c^3.$$

e) Verdünnte Salzsäure. Auf 1 Mol. Salz n Mol. HCl, $c = 2$:

n	0	1	2	4	10	16
$[\alpha]_D^{15} =$	$-138,75$	$-223,2$	$-225,7$	$-223,6$	$-213,9$	$-209,5^0$.

Rauchende concentrirte Salzsäure, $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -158,8^0$.

Dichininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$. Krystalle.

Alkohol (80 vol.-proc.) . . .	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15} = -162,95^0$
„ (60 „) . . .	„ $= 2$,	„ $= -166,36$
Wasser + 4 Mol. H Cl . . .	„ $= 2$,	„ $= -239,2$
Chlorof.-Alkohol-Mischung .	„ $= 1$ bis 5,	„ $= -157,5 + 0,27\,c$.

(*Hesse*, L. A. **176**, 213.)

40 ccm Norm.-H Cl + Wasser . . . $c = 8$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -229,03^0$. (*Hesse*, L. A. **205**, 219.)

$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 7^1/_2H_2O$.

Absol. Alkohol, $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet); Salz wasserfrei, $[\alpha]_D^{17} = -157,4^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -214,9^0$. (*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)
Absol. Alkohol, $c = 1,3$, $[\alpha]_D^{17} = -155,2^0$; $c = 2,0$, $[\alpha]_D^{17} = -158,4^0$. (*Oudemans*, Rec. Trav. chim. **1**, 27.)

Chininsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$. Rhombische Krystalle.

Wasser $c = 1$ bis 6, Salz $[\alpha]_D^{15} = -164,85 + 0,31\,c$;
Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -278,71 + 0,89\,c$.

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15} = -134,75^0$
„ (80 „)	„ $= 2$,	„ $= -142,75$
„ (60 „)	„ $= 2$,	„ $= -155,91$
Chlorof.-Alkohol.-M.	„ $= 2$,	„ $= -138,75$.

(*Hesse*, L. A. **176**, 215.)

Wasser $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet), $[\alpha]_D^{17} = -213,7^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -278,1^0$.
Absol. Alkohol . . $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet), $[\alpha]_D^{17} = -134,5^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -227,6^0$. (*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)

Die specifische Drehung alkoholischer Lösungen nimmt bei $c = 2$ mit steigender Temperatur für 1^0 um 0,65 ab. (*Draper*, Sill. Amer. J. [3] **11**, 42.)

Chinindisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen.

Wasser $c = 2$ bis 10, $[\alpha]_D^{15} = -170,3 + 0,94\,c$
Alkohol (80 vol.-proc.) „ $= 1$, „ $= -154,5$
„ (80 „) „ $= 3$, $[\alpha]_D^{13} = -153,3^0$.
(*Hesse*, A. L. **176**, 217.)

$C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,H_2SO_4 + 4\,H_2O$.

Wasser $c = 2$ bis 10, $[\alpha]_D^{15} = -155,69 + 1,14\,c$
Alkaloid „ $= -284,48 + 3,79\,c$.

1 Mol. Chininhydrat + 3 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 ccm, $c = 1$ bis 5.

$[\alpha]_D^{15}$ (auf Hydrat berechnet) $= -246,63 + 3,08\,c$
Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -287,72 + 4,19\,c$.

1 Mol. Sulfat + 2 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 ccm. $c = 1$ bis 10.

Salz $[\alpha]_D^{15} = -171,68 + 0,78\,c$; Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -290,36 + 2,23\,c$.

1 Mol. Disulfat + 1 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 ccm. $c = 2$ bis 6.

Disulfat $[\alpha]_D^{15} = -153,87 + 0,92\,c$; Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -281,15 + 3,11\,c$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 182.)

Oxalat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$. Lange Prismen.

Chlorof.-Alkohol-M., $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = -141,58 + 0,58\,c$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 218.)

Salz mit 3 Mol. Krystallwasser.

Absol. Alkohol $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet), $[\alpha]_D^{17} = -131,4^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -160,5^0$.
(*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)

Chininsulfonsäure, $C_{20}H_{23}N_2O_2 . HSO_3 + H_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 209°.

3 Mol. HCl + Wasser . . . $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -182,2^0$.
(*Hesse*, L. A. **267**, 141.)

Cupreïnäthylester, $C_{19}H_{21}N_2O . OC_2H_5$. Weisse amorphe Masse. Schmelzpunkt 160°.

Absol. Alkohol . . $[\alpha]_D = -169,4^0$. (*Grimaux*, *Arnaud*, C. r. **112**, 1364.)

Cupreïnpropylestersulfat, $(C_{19}H_{21}N_2O . OC_3H_7)_2 . H_2SO_4 + 1^1/_2\,H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 223 bis 224°.

Concentrirte wässerige Lösung des bei 100° getrockneten Salzes: $[\alpha]_D^{22} = -229,5^0$. (*Grimaux*, *Arnaud*, C. r. **114**, 672.)

Cupreïnisopropylestersulfat, $(C_{19}H_{21}N_2O . OC_3H_7)_2 . H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 154°.

Concentrirte wässerige Lösung des bei 125° getrockneten Salzes: $[\alpha]_D^{22} = -229,2^0$. (*Grimaux*, *Arnaud*, a. a. O.)

Cupreïnchinin (Homochinin), $C_{19}H_{22}N_2O_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4\,H_2O$. Trikline Krystalle. Schmelzpunkt 177°.

Alkohol . . . $c = 5$, $[\alpha]_D = -158^0$. (*Howard, Hodgkin*, B. **15**, Ref. 379.)

Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 6 H_2O$. Farblose Prismen.

40 ccm Norm.-HCl + 60 ccm Wasser, $c = 5$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -235,6^0$. (*Hesse*, L. A. **225**, 104.)

Wasser mit 0,5 Proc. H_2SO_4, $c = 5$, $[\alpha]_D = -209^0$
" " 1,0 " " " $= 5$, " $= -220$.
(*Howard, Hodgkin*, B. **15**, Ref. 734.)

Nitrocampherchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2 C_{10}H_{14}(NO_2)O + H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt ca. 131° (und Zersetzung).

Alkohol . . . $p = 2,72$, $[\alpha]_j = +45,9^0$. (*Cazeneuve*, Bll. **49**, 97.)

Acetylchinin, $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. Prismen. Schmelzp. 108°.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -54,3^0$
3 Mol. HCl + Wasser . . " $= 2$, " $= -114,8$.
(*Hesse*, L. A. **205**, 317.)

Propionylchinin, $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2$. Rhombische Prismen. Schmelzpunkt 129°.

3 Mol. HCl + Wasser, $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -108,8^0$. (*Hesse*, a. a. O., S. 358.)

Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2 H_2O$. Amorph. Schmelzpunkt 160° (unter Bräunung).

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -178,1^0$
3 Mol. HCl + Wasser . . " $= 2$ " " $= -246,6$.
(*Hesse*, a. a. O., S. 323.)

Alkohol (97 proc.) $c = 0,7877$, $[\alpha]_D^{15} = -217,1^0$.
(*Lippmann*, B. **28**, 1972.)

Diacetylapochinin, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. Amorph.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -61,8^0$
3 Mol. HCl + Wasser . . " $= 2$, " $= -107,5$. (*Hesse*, S. 337.)

Hydrochlorapochinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2 H_2O$. Flocken. Schmelzpunkt 160°.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -149,1^0$
3 Mol. HCl + Wasser . . . " $= 2$ " " $= -245,7$.
(*Hesse*, S. 341.)

Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4 H_2O$. Krystalle.

Alkohol ($d = 0,958$) $p = 0,1093$, $d = 0.9595$, $[\alpha]_D = -142,7^0$.
(*Skraup*, L. A. **199**, 352.)

Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Amorph. Schmelzpunkt 60°.

Chloroform $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +44,1^0$. (*Hesse*, L. A. **178**, 260.)

Oxalat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2H_2O_4 + 9 H_2O$. Krystalle.

Chlorof.-Alkohol-M. . $c = 1-3$, $[\alpha]_D^{15} = +20,68 - 1,14\,c$
Wasser " $= 2$, " $= +9,54$
" + 2 Mol. H_2SO_4 " $= 2$, " $= +15,54$. (*Hesse*, S. 261.)

Conchinin (Chinidin), $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt 171,5° (corr.).

1 Vol. Alkohol (97 vol.-proc.) + 2 Vol. Chloroform	$p = 2{,}1$,	$[\alpha]_D^{16,9} = +269{,}7°$.	(*Lenz*, Fresen. Z. **27**, 571.)
	„ = 1,06,	$[\alpha]_D^{17} = +274{,}7$.	
Benzol	$c = 1{,}62$,	„ $= +195{,}2$.	(*Oudemans*, L. A. **182**, 44.)
Toluol	„ = 1,62,	„ $= +206{,}6$.	
Chloroform	„ = 1,62,	„ $= +228{,}8$.	

Alkohol (Gewproc.)	100,0	95,3	90,5	85,0	80,0	75,0
$[\alpha]_D^{17} =$	+255,4°	257,6	259,0	259,4	259,3	259,4

(*Oudemans*, L. A. **182**, 48.)

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = +269{,}57 - 3{,}90\,c$.
Chloroform „ $= 1{,}756$, „ $= +230{,}35°$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 203; **182**, 128.)

Alkohol $[\alpha]_j = 268{,}6°$; Methylalkohol $[\alpha]_j = 257{,}5°$. *Wyrouboff* (C. r. **115**, 832) erklärt diese Differenz durch Bildung von Alkoholaten: $(C_{20}H_{24}N_2O_2)CH_4O$, $[\alpha]_j = +236{,}1°$ und $(C_{20}H_{24}N_2O_2)C_2H_6O$, $[\alpha]_j = +235{,}3°$.

$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ (aus Wasser):

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = +236{,}77 - 3{,}01\,c$
„ (80 „) . . . „ $= 2$, „ $= +232{,}7°$
Chlorof.-Alkoh.-M. „ $= 1$, „ $= +244{,}5$
„ „ $= 2$, „ $= +241{,}75$. (*Hesse*, a. a. O.)

Neutrales Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + H_2O$. Asbestartige Prismen.

Wasser $c = 1$ bis 2, $[\alpha]_D^{15} = +205{,}83 - 4{,}93\,c$
Berechnet für das Alkaloid „ $= +240{,}45 - 6{,}60\,c$
Wasser + 2 Mol. HCl auf 1 Mol. Alkaloid . . $c = 1$ bis 5, „ $= +292{,}56 - 3{,}09\,c$
Berechnet für das Alkaloid „ $= +338{,}37 - 4{,}52\,c$
Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$ bis 5, „ $= +212{,}0 - 2{,}56\,c$
„ (80 „) . . . „ $= 2$, „ $= +230{,}25$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 225.)

$C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2H_2O$. $c = 2{,}0$ (wasserfrei):

	Wasser	Abs. Alkohol	Alkohol (90,5 Gewproc.)
Salz ($c = 1{,}58$ Alkaloid) $[\alpha]_D^{17} =$	+190,8°	199,4°	213,0°
Alkaloid (ber.) „ =	+233,6	244,1	260,7

(*Oudemans*, L. A. **182**, 49.)

Saures Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2HCl + H_2O$. Prismen.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +250{,}3°$. (*Hesse*, a. a. O.)

Neutrales Sulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen.

Wasser $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = +179{,}54°$
Alkaloid „ $= +215{,}55$
4 Mol. HCl + Wasser . . „ $= 2$ (wasserfrei), „ $= +286{,}4$
Alkaloid „ $= +329{,}8$.

5 Mol. H_2SO_4 + Wasser . $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +281^0$
Alkaloid „ $= +323$ (*Hesse*.)
Absol. Alkohol „ $= 2,8$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{17} = +211,5$
Alkaloid „ $= +255,2$.
(*Oudemans*.)

Alkohol (80 vol.-proc.) . . „ $= 2$, $[\alpha]_D^{15} = +218,2^0$
„ (60 „) . . „ $= 2$, „ $= +227,0$
Chlorof.-Alkoh.-M. „ $= 2$, „ $= +209,25$
Chloroform „ $= 3$ (wasserfrei), „ $= +184,2$
„ „ $= 5$, „ $= +180,1$.
(*Hesse*, a. a. O.)

Saures Sulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 4H_2O$. Asbestartige Nadeln.

Wasser $c = 2$ bis 8, $[\alpha]_D^{15} = +212,0 - 0,8\,c$
Alkaloid „ $= +323,23 - 1,86\,c$
2 Mol. H_2SO_4 + Wasser . . $c = 1$ bis 10, „ $= +215,49 - 1,41\,c$
Alkaloid „ $= +328,55 - 3,27\,c$
Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$, „ $= +183^0$. (*Hesse*.)

Nitrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HNO_3$. Kurze dicke Prismen.

Absol. Alkohol . . $c = 2,17$, $[\alpha]_D^{17} = +199,3^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = +232,6^0$.
(*Oudemans*, a. a. O.)

Oxalat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2H_2O_4 + H_2O$. Sehr kleine Krystalle.

Chlorof.-Alkoh.-M. . . . $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = +189,0 - 2,18\,c$. (*Hesse*.)

Acetylconchinin, $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. Amorph.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +127,6^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= +158,6$. (*Hesse*, L. A. **205**, 318.)

Apoconchinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. Amorph. Schmelzp. 137⁰.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +155,3^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$ „ „ $= +216,5$. (*Hesse*, S. 326.)

Diacetylapoconchinin, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. Harz. Schmelzpunkt 60^0.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +40,4^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= +78,4$. (*Hesse*, S. 327.)

Hydrochlorapoconchinin, $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 164^0.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +203,7^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$ „ „ $= +258,4$. (*Hesse*, S. 343.)

Diacetylhydrochlorapoconchinin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzpunkt 168^0.

3 Mol. HCl + Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +94,6^0$. (*Hesse*, S. 352.)

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt $255,4^0$ (corr.). (*Lenz*, Fresen. Z. 27, 572.)

Alkohol (97 vol.-proc.) . . $c = 0,5$, $[\alpha]_D^{15} = + 226,36^0$
„ $= 1$, „ $= + 225,96$
Chlorof.-Alkoh.-M. . . . „ $= 1$ bis 5, „ $= + 238,8 - 1,46\,c$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 228.)

Absol. Alkohol $c = 0,5$ bis $0,75$, $[\alpha]_D^{17} = + 223,3^0$
Chloroform „ $= 0,455$, „ $= + 214,8$
„ „ $= 0,535$, „ $= + 212,3$
„ „ $= 0,560$, „ $= + 209,6$.
(*Oudemans*, L. A. **182**, 44.)

Chlorof.-Alkoh.-M. . . . $p = 1,061$, $d_4^{19,8} = 1,2508$, $[\alpha]_D^{19,8} = + 239,40^0$
„ . . „ $= 2,123$, $d_4^{20,2} = 1,2497$, $[\alpha]_D^{20,2} = + 234,55$.
(*Lenz*, a. a. O.)

Absol. Alkohol $c = 0,4715$, $[\alpha]_D^{?} = + 222,92^0$.
(*Pum*, Wien. M. **13**, 683.)

Aus Benzoylcinchonin.

Absol. Alkohol $c = 0,75$, $[\alpha]_D^{17} = + 233,1^0$. (*Léger*, C. r. **117**, 110.)

Neutrales Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 2\,H_2O$. Rhombische Krystalle.

Wasser $c = 0,5$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = + 165,50 - 2,425\,c$
Alkaloid „ $= + 204,46 - 3,7\ c$
2 Mol. HCl + Wasser . . „ $= 1$ bis 7, „ $= + 214,0 - 1,72\ c$
Alkaloid „ $= + 264,37 - 2,625\,c$.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 1$ bis 10, $[\alpha]_D^{15} = 179,81 - 6,314\,c + 0,8406\,c^2 - 0,0371\,c^3$
„ (80 „) . . . „ $= 2$, „ $= + 188,9^0$
„ (60 „) . . . „ $= 2$, „ $= + 195,5$
Chlorof.-Alkoh.-M. „ $= 2$, „ $= + 152,0$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 230.)

Saures Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2\,HCl$. Prismen.

Wasser $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = + 206,1^0$. (*Hesse*, L. A. **276**, 91.)

Neutrales Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Monokline Krystalle.

Wasser $c = 1$ bis 2, $[\alpha]_D^{15} = + 170,3 - 0,855\,c$
Alkaloid „ $= + 206,79 - 1,26\ c$
$2^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + Wasser „ $= 0,5$ bis 6, „ $= + 219,10 - 1,85\ c$
Alkaloid „ $= + 266,07 - 2,69\ c$
Alkohol (97 vol.-proc.) . . „ $= 3$ bis 10, „ $= + 193,29 - 0,374\,c$
„ (80 „) . . „ $= 2$, „ $= + 202,95$
„ (60 „) . . „ $= 2$, „ $= + 204,14$
Chlorof.-Alkoh.-M. „ $= 2$, „ $= + 185,25$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 231.)

Nach *Wyrouboff* (C. r. **115**, 832) nimmt das Sulfat und Seleniat des Cinchonins ($[\alpha]_j = - 234^0$) in alkoholischer Lösung 1 Mol. Krystallalkohol auf.

$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + C_2H_6O$, $[\alpha]_j = + 185,0^0$;
$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SeO_4 + C_2H_6O$, „ $= + 182,5$.

Oxalat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen.

Chlorof.-Alkoh.-M. . . . $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = 165{,}46 - 0{,}763\,c$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 232.)

Wyrouboff (Ann. chim. phys. [7] **1**, 5) giebt ferner Rotationsconstanten von Cinchoninsalzen, die aus verschiedenen Flüssigkeiten als Krystalle mit chemisch gebundenem Gehalt an Lösungsmittel sich abgeschieden haben.

Diisobutylcinchoninbromhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_9Br + H_2O$. Schmelzpunkt 176°.

Wasser $p = 1$, $[\alpha]_D^{17} = +125°$.
(*Vial*, J. pharm. chim. [5] **30**, 52.)

Acetylcinchonin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Amorph.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +114{,}1°$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= +139{,}5$. (*Hesse*, L. A. **205**, 321.)

Hydrochlorcinchonindichlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl$. Monokline Krystalle.

Wasser $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +185{,}9°$
1 Mol. HCl + Wasser „ $= 2{,}4$, „ $= +187$. (*Hesse*, L. A. **276**, 110.)

β-Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Ist vielleicht mit einer der von *Jungfleisch* und *Léger* (s. u.) dargestellten Basen identisch. Krystalle. Schmelzpunkt 250 bis 252°.

Absol. Alkohol . $c = 0{,}4715$, $[\alpha]_D^{?} = +195{,}77°$. (*Pum*, Wien. M. **13**, 683.)

β-Oxycinchonin. Nadeln. Schmelzpunkt 273°.

$[\alpha]_D = +188{,}8°$. (*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **119**, 1264.)

δ-Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 150°.

Alkohol (97 proc.) $c = 1$, $[\alpha]_D^{17} = +125{,}2°$
2 Mol. HCl + Wasser „ $= 1$, „ $= +176{,}9$
4 „ „ + „ „ $= 1$, „ $= +178{,}2$.
(*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **118**, 31.)

α-Isocinchonin (Cinchonilin), $C_{19}H_{22}N_2O$. Wasserfreie monokline Krystalle. Schmelzpunkt 126° (*Hesse*, L. A. **276**, 93); 125 bis 127° (*Comstock*, *Königs*, B. **20**, 2521); 130,4° (corr.) (*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **106**, 658).

Absol. Alkohol $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +51{,}6°$. (*Hesse*.)
Alkohol (97 proc.) . . . „ $= 1$, „ $= +53{,}22$ } (*Jungfleisch*,
„ „ . . . „ $= 0{,}5$, $[\alpha]_D^{16} = +50{,}3$. } *Léger*.)

Dieser letzte Werth ist nach *Hesse* falsch, denn nach seinen Beobachtungen nimmt die Drehung mit steigender Verdünnung zu.

2 Mol. HCl + Wasser . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{16} = +59{,}15°$
4 „ „ + „ . . „ $= 1$, „ $= +63{,}10$. (*Jungfleisch*, *Léger*.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + 2$ oder $3H_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 226°.

In rein wässeriger Lösung lenkt das 2 Mol. Krystallwasser haltende Salz bei $c = 2,5$ und das 3 Mol. haltende bei $c = 4$ ($t = 15^0$) die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ab.

Salz mit 2 Mol. H_2O.

3 Mol. HCl + Wasser $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = +40,6^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = +50,6^0$. (*Hesse*.)

Salz mit 3 Mol. H_2O.

Wasser	$c = 1$,	$[\alpha]_D^{16} = +5,0^0$	
2 Mol. HCl + Wasser . . .	„ = 1,	„ $= +59,3$	
4 „ „ + „ . . .	„ = 1,	„ $= +63,1$.	(*Jungfleisch*, *Léger*.)

Aus diesem abweichenden optischen Verhalten folgert *Hesse* die Verschiedenheit des α-Isocinchonins vom Cinchonilin.

Hydrochlor-α-Isocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$. Wasserfreie farblose Prismen. Schmelzpunkt 172^0.

Absol. Alkohol . . . $c = 1,868$, $[\alpha]_D^{15} = +67,6^0$. (*Hesse*, L. A. **276**, 97.)

β-Isocinchonin (Cinchonigin), $C_{19}H_{22}N_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 125^0.

Absol. Alkohol . . .	$c = 1$,	$[\alpha]_D^{15} = -53,12^0$	
„ „ . . .	„ = 3,	„ $= -55,10$.	(*Hesse*, L. A. **260**, 215.)

Farblose Prismen. Schmelzpunkt 128^0 (corr.).

Alkohol (97 proc.)	$c = 1$,	$[\alpha]_D^{17} = -60,1^0$
„ „	„ = 0,5,	$[\alpha]_D^{16} = -61,16$
2 Mol. HCl + Wasser . . .	„ = 1,	„ $= -40$
4 „ „ + „ . . .	„ = 1,	„ $= -38,21$.

(*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **106**, 358.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O . HCl + H_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 201^0.

Wasser	$c = 1$,	$[\alpha]_D^{15} = -68,10^0$	
„	„ = 2	„ $= -71,03$	
2 Mol. HCl + Wasser	„ = 2	„ $= -28,3$	
2 „ „ + „	„ = 5	„ $= -34,0$	
5 „ „ + „	„ = 2	„ $= -27,9$	
Chloroform	„ = 2	„ $= -149$.	(*Hesse*, L. A. **260**, 216.)

Das Drehungsvermögen dieses Alkaloids nimmt also im Gegensatz zu allen anderen zweisäurigen China-Alkaloiden mit steigender Concentration zu, auf Zusatz von Säuren dagegen ab.

$C_{19}H_{22}N_2O . HCl + 2 H_2O$. Farblose, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 213^0 (corr.).

Wasser . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = -65,41^0$. (*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **106**, 358.)

Cinchonifin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Nadeln.

Alkohol (97 proc.) $c = 0,75$, $[\alpha]_D^{?} = +195,0^0$.

(*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **105**, 1257; Bll. **49**, 747.)

Alkohol $c = 0,75$, $[\alpha]_D^{17} = +201,4^0$
2 HCl + Wasser $p = 1$, „ $= +228,9$
2 HCl + „ „ $= 1,5$, „ $= +225,13$
4 HCl + „ „ $= 1$, „ $= +226,3$.
(*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **118**, 536.)

Apocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Prismen. Schmelzp. 209° (*Hesse*, L. A. **205**, 330); 228° (*Hesse*, L. A. **276**, 115).

Alkohol (97 proc.) . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = +160,0^0$
2 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= +212,5$
3 „ „ + „ „ $= 2$, „ $= +212,3$. (*Hesse*, L. A. **205**.)
Chloroformmischung . „ $= 3$, „ $= +197,5$. („ L. A. **276**.)
Absol. Alkohol . . . „ $= 1,56$, $[\alpha]_D^{16} = +159,7$. (*Oudemans*, R. **1**, 175.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,006$, $[\alpha]_D^{16} = +139,0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +171,9^0$
„ . . „ $= 0,010$, „ $= +138,5$; „ „ $= +171,3$
„ . . „ $= 0,015$, „ $= +138,5$; „ „ $= +171,3$.

Bromhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HBr + H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,0076$, $[\alpha]_D^{16} = +126,2^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +168,7^0$.

Jodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HJ + H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,006$, $[\alpha]_D^{16} = +117,2^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +175,5^0$.

Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,0048$, $[\alpha]_D^{16} = +130,0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +164,0^0$.

Chlorat, $C_{19}H_{22}N_2O.HClO_3$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,0069$, $[\alpha]_D^{16} = +129,0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +166,2^0$.

Perchlorat, $C_{19}H_{22}N_2O.HClO_4 + H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,0052$, $[\alpha]_D^{16} = +124,9^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +175,3^0$.
(*Oudemans*, R. **1**, 176, 177.)

Oudemans (a. a. O.) behandelt dann noch den Einfluss von Säuren (HCl, HBr, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, CH_2O_2, $C_2H_4O_2$, H_2SO_4, $C_2H_2O_4$, H_3PO_4, $C_6H_8O_7$) auf das specifische Drehungsvermögen des Apocinchonins.

Acetylapocinchonin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Krystalle.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +71,4^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= +97,9$. (*Hesse*, L. A. **205**, 338.)

Hydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt 197°.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 0,5$, $[\alpha]_D^{15} = +205,4^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= +208,0$. (*Hesse*, S. 349.)
Alkohol (97 vol.-proc.) „ $= 0,4745$, $[\alpha]_D^{18} = +211^0$
„ „ „ $= 0,2655$, $[\alpha]_D^{16} = +210$. (*Oudemans*, R. **1**, 180.)

Neutrales Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O.HCl + H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0,0045$, $[\alpha]_D^{16} = +165,9^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +193,2^0$.

Saures Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O . 2HCl$. Prismen.

Wasser . . $c = 0{,}0197$, $[\alpha]_D^{16} = +185{,}0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +226{,}0^0$.

Sulfat, $(C_{19}H_{23}ClN_2O)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0{,}005$, $[\alpha]_D^{16} = +156{,}6^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +192{,}5^0$.

Nitrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O . HNO_3$. Nadeln.

Wasser . . $c = 0{,}005$, $[\alpha]_D^{16} = +173{,}5^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +194{,}8^0$.

Chlorat, $C_{19}H_{23}ClN_2O . HClO_3$. Krystalle.

Wasser . . $c = 0{,}005$, $[\alpha]_D^{16} = +155{,}3^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +194{,}9^0$.

(*Oudemans*, R. **1**, 182.)

Ueber den Einfluss von Säuren (HCl, HBr, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, CH_2O_2, $C_2H_4O_2$, H_2SO_4, $C_2H_2O_4$, H_3PO_4, $C_6H_8O_7$) auf das specifische Drehungsvermögen des Hydrochlorapocinchonins siehe *Oudemans* (R. **1**, 182).

Acetylhydrochlorapocinchonin, $C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Amorpher Firniss.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +108{,}0^0$

3 Mol. HCl + Wasser . . „ $= 2$, „ $= +118{,}8$. (*Hesse*, S. 354.)

Diapocinchonin, $C_{38}H_{44}N_4O_2$. Amorph.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +20{,}0^0$

3 Mol. HCl + Wasser . . „ $= 2$, „ $= +23{,}6$. (*Hesse*, S. 333.)

Jungfleisch und *Léger* (C. r. **114**, 1192) halten den Körper für ein Gemisch mehrerer Basen, *Hesse* (L. A. **276**, 118) dagegen nicht.

Diacetylapocinchonin, $C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2$. Gelblicher Firniss.

Ist in 2 proc. alkoholischer Lösung inactiv.

3 Mol. HCl + Wasser . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +26{,}1^0$. (*Hesse*, S. 339.)

Isoapocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Wasserfreie Prismen. Schmelzpunkt 223 bis 224⁰.

Absol. Alkohol $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +186{,}2^0$. (*Hesse*, L. A. **276**, 117.)

Apoisocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Wasserfreie, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 216⁰.

Absol. Alkohol $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +166{,}8^0$. (*Hesse*, S. 100.)

Hydrochlorapoisocinchonin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$. Wasserfreie, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 203⁰.

Absol. Alkohol $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +189{,}8^0$.

Dichlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O . 2HCl$. Wasserfreie Krystalle.

Wasser $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +172{,}5^0$. (*Hesse*, S. 102.)

Homocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 251⁰.

2 Vol. Chloroform + 1 Vol. absol. Alkohol, $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +208{,}9^0$.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O . HCl + 2 H_2O$. Nadeln.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +159,7^0$.

Dichlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O . 2 HCl$. Prismen.

Wasser $c = 2,528$, $[\alpha]_D^{15} = +198,5^0$. (*Hesse*, S. 104 u. 105.)

Pseudocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Wasserfreie weisse Nadeln. Schmelzpunkt 252°.

2 Vol. Chloroform + 1 Vol. absol. Alkohol, $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +198,4^0$.

Dichlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O . 2 HCl$. Prismen.

Wasser. . . . $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = +189,3^0$. (*Hesse*, S. 107 u. 108.)

α-Oxycinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$. Farblose abgeplattete Prismen.

Alkohol (97 proc.) $c = 1$, $[\alpha]_D^{18} = +182,56^0$

2 Mol. HCl + Wasser „ $= 1$, $[\alpha]_D^{19} = +210,76$.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HCl$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 230° (unter Zersetzung).

1 Mol. HCl + Wasser $c = 1$, $[\alpha]_D^{13} = +174,37^0$.

(*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **108**, 952.)

β-Oxycinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$. Nadeln.

Alkohol (97 proc.) $c = 1$, $[\alpha]_D^{?} = +187,14^0$.

(*Jungfleisch*, *Léger*, C. r. **105**, 1257; Bll. **49**, 747.)

Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3 H_2O$ (?). Krystalle. Schmelzpunkt 197 bis 198°.

Chlorof.-Alkoh.-M. . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +115,5^0$.

2 Mol. H_2SO_4 + Wasser „ $= 2$, „ $= +175,5$. (*Hesse*, L. A. **176**, 233.)

Cinchotenicin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$. Dunkelbraune amorphe Masse. Schmelzpunkt 153° (uncorr.).

Wasser $c = 2,614$, $[\alpha]_D^{15} = +0,9^0$. (*Hesse*, B. **11**, 1983.)

Cinchotenidin, $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3 H_2O$. Monokline Prismen. Schmelzpunkt 256° (corr.).

Wasser $p = 0,212$, $[\alpha]_D^{?} = -189^0$.

(*Skraup*, *Vortmann*, L. A. **197**, 240.)

3 Mol. HCl + Wasser . . $c = 5$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -201,4^0$.

(*Hesse*, B. **14**, 1893, Anm.)

Cinchonicin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Gelbliche zähe Masse.

Alkohol (95 vol.-proc.) . . $c = 1$, $[\alpha]_D^{15} = +48^0$

Chloroform „ $= 2$, „ $= +46,5$. (*Hesse*, L. A. **178**, 262.)

Roques erhielt dasselbe in krystallisirtem Zustande und fand:

Alkohol $[\alpha]_D = +48,25^0$

2 Mol. HCl + Wasser „ $= +28,72$. (C. r. **120**, 1170.)

Oxalat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4 + 3(?)H_2O$. Krystalle.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +23,5^0$
Chlorof.-Alkoh.-M. . . . „ = 1 bis 3, „ = + 23,1
Wasser „ = 2, „ = + 22,6
2 Mol. H_2SO_4 + Wasser „ = 2, „ = + 25,75. (*Hesse*, S. 263.)

Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Krystalle. Schmelzp. 207,2⁰ (corr.) (*Lenz*, Fresen. Z. **27**, 565); 200 bis 201⁰ (*Hesse*, B. **14**, 1891); 210,5⁰ (*Skraup*, *Vortmann*, L. A. **197**, 229).

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 1$ bis 5, $[\alpha]_D^{15} = -107,48 + 0,297\,c$
„ (95 „) „ = 2, „ $= -113,53 + 0,426\,c$
„ (80 „) „ = 2, „ $= -119,5^0$
Chlorof.-Alkoh.-M. . „ = 2, „ $= -108,9$
Chloroform „ = 2, „ $= -83,9$. (*Hesse*, L. A. **176**, 219.)

Absol. Alkohol	$c =$	1,5	2	2,5	3	3,5	4
	$t = 15^0$	— 110,0⁰	109,6⁰	109,2⁰	108,8⁰	108,4⁰	108,0⁰
	20	— 109,0	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0

Alkohol (Gewproc.)	100,0	90,5	80,2	70,8	60,0
Für $c = 1,54$, $[\alpha]_D^{17} =$	— 109,6⁰	115,0	117,8	120,4	121,1

Chloroform $c = 1,545$, $[\alpha]_D^{17} = -77,3^0$
„ „ = 3,41, „ $= -74,0$. (*Oudemans*, L. A. **182**, 44.)

Chlorof.-Alkoh.-M. . $p = 1,1$ bis 2,1, $[\alpha]_D^{17,2-18,4^0} = -107,9^0$. (*Lenz*, a. a. O.)
Chloroform $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = -70,0^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ = 5, „ $= -174,6$. (*Hesse*, L. A. **205**, 196.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Trikline Krystalle.

Wasser $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = -105,34 + 0,76\,c$
Alkaloid „ $= -123,98 + 1,05\,c$
Wasser + 2 Mol. HCl „ = 1 bis 10, „ $= -154,07 + 1,39\,c$
Alkaloid „ $= -181,32 + 1,925\,c$

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = -108,0^0$
„ (80 „) . . . „ = 2, „ $= -135,25$
Chloroform „ = 2,85 (wasserfrei), „ $= -24,2$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 220.)
2 Mol. HCl + Wasser . . „ = 10, $[\alpha]_D^{20} = -142,1^0$.
(*Hesse*, B. **14**, 1891.)

Salz, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$.

Wasser $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -104,6^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -129,2^0$.
Absol. Alkohol $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -99,9^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -123,5^0$.
Alkohol (89 Gewproc.) $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -119,6^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -147,7^0$.
Alkohol (80 Gewproc.) $c = 1,54$ bis 1,62 (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -128,7^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -159,0^0$.
(*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)

Neutrales Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$. Glänzende Prismen.

Wasser. . . . $c = 1{,}06$, $[\alpha]_D^{15} = -106{,}77^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -142{,}31^0$.

Salz mit 3 Mol. Wasser.

Alkohol (80 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -144{,}5^0$. (*Hesse*, L. A. **176**, 221.)
Absol. Alkohol. . . . $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -118{,}7^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -157{,}5^0$.
Alkohol (89 Gewproc.) $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -128{,}7^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -171{,}8^0$.
Alkohol (80 Gewproc.) $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -131{,}2^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -175{,}1^0$.
(*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)

Saures Sulfat, $C_{19}H_{22}N_2O . H_2SO_4 + 5H_2O$. Lange Prismen.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -110{,}5^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -177{,}95^0$.
Alkohol (80 vol.-proc.) „ $= 2$, „ $= -109{,}0^0$
Chlorof.-Alkoh.-M. . „ $= 2$, „ $= -101{,}0$. (*Hesse*, L. A. **176**, 222.)

Disulfat, $C_{19}H_{22}N_2O . 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen.

Wasser, $c = 1$ bis 7, $[\alpha]_D^{15} = -105{,}96 + 1{,}0267\,c - 0{,}03376\,c^2 + 0{,}00104\,c^3$
Alkaloid „ $= -185{,}77 + 3{,}1557\,c - 0{,}18158\,c^2 + 0{,}00981\,c^3$.
(*Hesse*, a. a. O.)

Nitrat, $C_{19}H_{22}N_2O . HNO_3 + H_2O$. Grosse Prismen.

Wasser $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -\ 99{,}9^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -126{,}3^0$.
Absol. Alkohol. . . . $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -103{,}2^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -130{,}4^0$.
Alkohol (89 Gewproc.) $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -119{,}0^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -150{,}4^0$.
Alkohol (80 Gewproc.) $c = 1{,}54$ bis $1{,}62$ (auf Alkaloid berechnet),
$[\alpha]_D^{17} = -127{,}0^0$ (wasserfrei); Alkaloid $[\alpha]_D^{17} = -160{,}4^0$.
(*Oudemans*, L. A. **182**, 46.)

Oxalat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen.

Chlorof.-Alkoh.-M. . $c = 1$ bis 3, $[\alpha]_D^{15} = -98{,}7^0$. (*Hesse*, L. A. **176**, 222.)

Ueber die Veränderungen, welche die specifische Rotation von Chinin, Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin bei Gegenwart wechselnder Mengen von HCl, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, CH_2O_2, $C_2H_2O_4$, $C_2H_4O_2$, H_2SO_4 und H_3PO_4 erleidet, hat *Oudemans* (L. A. **182**, 51) Untersuchungen angestellt. [Desgleichen über Chinamin und Conchinamin (Rec. Trav. chim. **1**, 18).]

Wyrouboff (Ann. chim. phys. [7] **1**, 5) veröffentlichte noch zahlreiche Beobachtungen über Cinchonidinsalze, welche beim Krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln wechselnde Mengen der letzteren aufgenommen hatten.

Acetylcinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröde Masse. Schmelzpunkt 42°.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -38{,}4°$
1 Mol. HCl + Wasser „ = 2, „ = — 66,6
3 „ „ + „ „ = 2, „ = — 81,3. (*Hesse*, L. A. **205**, 319.)

Cinchonidinsulfosäure, $C_{19}H_{21}N_2O \cdot HSO_3 + H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt 225°.

3 Mol. HCl + Wasser, $c = 2$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -140°$.
(*Hesse*, L. A. **267**, 142.)

β-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Krystalle. Schmelzp. 206 bis 207°.

3 Mol. HCl + Wasser $c = 1{,}25$, $[\alpha]_D^{15} = -181{,}4°$.
(*Hesse*, L. A. **205**, 328, Anm.)

Schmelzpunkt 244°.

Alkohol ($d = 0{,}7944$), $c = 0{,}5$, $[\alpha]_D^{20} = -171{,}5°$.
(*Neumann*, Wien. M. **13**, 660.)

γ-Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 238°.

Alkohol ($d = 0{,}7944$), $c = 0{,}5$, $[\alpha]_D^{20} = -164{,}6°$. (*Neumann*, a. a. O.)

Apocinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Blättchen. Schmelzpunkt 225° (unter Bräunung).

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 0{,}8$, $[\alpha]_D^{15} = -129{,}2°$
3 Mol. HCl + Wasser „ = 2, „ = — 160,4 (aus Cinchonidin)
3 „ „ + „ „ = 2, „ = — 160,2 (aus Homocinchonidin).
(*Hesse*, L. A. **205**, 329.)

Acetylapocinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Krystalle.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -61{,}8°$
3 Mol. HCl + Wasser „ = 2, „ = — 87,9. (*Hesse*, a. a. O., S. 338.)

Hydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{23}ClN_2O$. Blättchen. Schmelzpunkt 200°.

3 Mol. HCl + Wasser, $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -142{,}2°$. (*Hesse*, S. 346.)

Ist auch in alkoholischer Lösung linksdrehend.

Acetylhydrochlorapocinchonidin, $C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 150°.

3 Mol. HCl + Wasser, $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -54{,}3°$. (*Hesse*, S. 353.)

Homocinchonidin. *Skraup* (B. **13**, Ref. 933), sowie *Claus* und *Weller* (B. **14**, 1921) halten dies Alkaloid für identisch mit Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Schmelzpunkt 205 bis 206°.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -109{,}3°$ (*Hesse*, B. **10**, 2156.)
„ „ „ = 2, „ = — 107,3
Chloroform „ = 4, „ = — 70,0
3 Mol. HCl + Wasser „ = 5, „ = — 167,9. (*Hesse*, L. A. **205**, 203.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$. Rhombische Octaëder.

2 Mol. HCl + Wasser, $c = 10$, $[\alpha]_D^{20} = -139{,}0°$. (*Hesse*, B. **14**, 1891.)

Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2SO_4 + 6 H_2O$. Prismen.

2 g wasserfreien Salzes in 20 ccm Normal-HCl gelöst und mit Wasser zu 25 ccm aufgefüllt.

$c = 8$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -137,96^0$. (*Hesse*, L. A. **205**, 203.)

Acetylhomocinchonidin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröde Masse. Schmelzpunkt 42^0.

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15} = -34,0^0$	
1 Mol. HCl + Wasser	„ = 2,	„ = −61,1	
3 „ „ + „	„ = 2,	„ = −72,5.	(*Hesse*, S. 320.)

Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$.

Krystalle. Schmelzpunkt 126 bis 127^0 (wasserhaltig); 225 bis 226^0 (wasserfrei). *Skraup* (M. **10**, 46); 221 bis 222^0 (wasserfrei). *Schniderschitsch* (Wien. M. **10**, 60).

Dargestellt durch Oxydation von:				
Cinchonin . .	Wasser, $c = 4$,	$[\alpha]_D^{20} = +30,00^0$	(*Skraup*.)	
Chitenin . . .	„ „ = 4,	„ = +30,25	„	
Cinchonidin .	„ „ = 4,	„ = +30,17	(*Schniderschitsch*.)	
Chinidin . . .	„ „ = 4,	„ = +30,9	(*Würstl*, Wien. M. **10**, 70.)	

Chlorhydrat, $C_8H_{13}NO_4 . HCl$. Trikline Prismen. Schmelzpunkt 193 bis 194^0.

Dargestellt aus:				
Cinchonin .	Wasser, $c = 4$,	$t = 20^0$,	$[\alpha]_D = +37,75^0$	(*Skraup*.)
Chitenin . .	„ „ = 4,	„ = 23	„ = +34,0	„
Cinchonidin.	„ „ = 4,	„ = 20	„ = +40,2	(*Schniderschitsch*.)
Chinidin . .	„ „ = 4,	„ = 20	„ = +39,6	(*Würstl*.)
Cinchonicin.	„ „ = 4,	„ = 20	„ = +35,6	(*Skraup*, *Würstl*,
Chinicin . .	„ „ = 4,	„ = 20	„ = +35,6	Wien. M. **10**, 226.)

Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 188^0.

Aether ($d = 0,72$)	$c = 1$ bis 2,5,	$[\alpha]_D^{15} = -94,7^0$
Alkohol (97 vol.-proc.) . . .	„ = 1,	„ = −54,1.

(*Hesse*, L. A. **185**, 313.)

In salzsaurer Lösung keine Ablenkung.

Cusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2 H_2O$. Krystalle. Schmelzp. 110^0.

Aether ($d = 0,72$)	$c = 1$,	$[\alpha]_D^{15} = -27,1^0$
„ „	„ = 2,	„ = −26,8
Alkohol (97 vol.-proc.) . .	„ = 2,	„ = −54,3
3 Mol. HCl + Wasser . .	„ = 0,5,	„ = −71,8

(*Hesse*, L. A. **185**, 303; B. **16**, 61.)

Concusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 144^0, wird wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 206 bis 208^0.

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15} = +36,8^0$.	(*Hesse*, B. **16**, 61.)
„ „	„ = 2,	„ = +40,8°.	(„ L. A. **225**, 236.)

α-Concusconinmethylsulfat, $(C_{23}H_{26}N_2O_4 . CH_3)_2 . SO_4$ (bei 120°). Amorph.

Wasser $c = 3{,}764$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +73°$.

β-Concusconinmethylsulfat, $(C_{23}H_{26}N_2O_4 . CH_3)_2 . SO_4$ (bei 120°).

Eine 2proc. wässerige Lösung war optisch inactiv. (*Hesse*, L. A. **225**, 241.)

Chinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Lange Prismen. Schmelzpunkt 172°.

Alkohol [96(?) vol.-proc.] . . .	$c = 0{,}8378$,	$[\alpha]_D^{15} = +106{,}8°$.
		(*Hesse*, L. A. **166**, 272.)
Alkohol (97 vol.-proc.)	„ = 2,	$[\alpha]_D^{15} = +104{,}5°$
1 Mol. HCl + Wasser	„ = 2,	„ = + 116,0
3 „ „ + „	„ = 2,	„ = + 117,2.
		(*Hesse*, L. A. **207**, 307.)
Chloroform	„ = 2,	$[\alpha]_D^{15} = +\ 93{,}50°$
		(*Hesse*, L. A. **199**, 337.)
Absol. Alkohol	„ = 0,502,	$[\alpha]_D^{15} = +104{,}6°$
„ „	„ = 1,016,	„ = + 103,9
„ „	„ = 1,494,	„ = + 102,8
„ „	„ = 1,774,	„ = + 100,7
Alkohol (90 Gewproc.)	„ = 1,648,	„ = + 101,5
Absol. Aether	„ = 0,458,	„ = + 121,4
„ „	„ = 1,024,	„ = + 119,9
Chloroform	„ = 0,722,	„ = + 94,9
„	„ = 1,512,	„ = + 94,0
„	„ = 2,235,	„ = + 93,3
Benzol	„ = 0,056,	„ = + 99,3
„	„ = 1,489,	„ = + 100,9.

(*Oudemans*, L. A. **197**, 54 ff.; Rec. Trav. chim. **1**, 22 bis 24.)

Ebenda ist auch der Einfluss von Säuren (HCl, HNO_3, $HClO_3$, $C_2H_4O_2$, CH_2O_2, H_2SO_4, $C_2H_2O_4$, H_3PO_4) auf das specifische Drehungsvermögen des Chinamins behandelt.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HCl + H_2O$. Prismen.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +118{,}1°$
Wasser „ = 2, „ = + 100,0. (*Hesse*, L. A. **207**, 307.)

Bromhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HBr + H_2O$. Prismen.

Wasser $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = +88{,}2°$. (*Hesse*, a. a. O.)

Jodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HJ$. Krystalle.

Absol. Alkohol $c = 1{,}068$, $[\alpha]_D^{16} = +92{,}5°$
„ „ „ = 1,644, „ = + 94,4
„ „ „ = 2,310, „ = + 95,8. (*Oudemans*, L. A. **197**, 60.)

Nitrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HNO_3$. Monokline Krystalle.

Wasser . . . $c = 0{,}997$, $[\alpha]_D^{16} = + 96{,}8^0$
„ . . . „ $= 1{,}934$, „ $= + 97{,}0$
Absol. Alkohol „ $= 0{,}9945$, „ $= + 109{,}2$
„ „ „ $= 2{,}036$, „ $= + 109{,}6$. (*Oudemans*, a. a. O., S. 58.)

Perchlorat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HClO_4$. Wasserfreie Krystalle.

Absol. Alkohol $c = 0{,}709$, $[\alpha]_D^{16} = + 99{,}3^0$
„ „ „ $= 2{,}1335$, „ $= + 101{,}8$. (*Oudemans*, a. a. O., S. 59.)

Chinamidin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Warzen. Schmelzpunkt 93° (uncorr.).

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = + 4{,}5^0$. (*Hesse*, L. A. **207**, 307.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HCl + H_2O$. Prismen.

In 2proc. wässeriger Lösung inactiv. (*Hesse*, a. a. O.)

Chinamicin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Krystalle. Schmelzp. 109° (uncorr.).

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = + 38{,}1^0$
3 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= + 47{,}0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Apochinamin, $C_{19}H_{22}N_2O$ (bei 100°). Krystalle. Schmelzpunkt 114° (uncorr.).

In 2proc. alkoholischer (97 vol.-proc.) Lösung inactiv.

$1^1/_{10}$ Mol. HCl + Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = - 28{,}4^0$
3 „ „ + „ „ $= 2$, „ $= - 29{,}1$
10 „ „ + „ „ $= 2$, „ $= - 30{,}0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Acetylapochinamin, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$ (bei 100°). Amorph.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = 0^0$
10 Mol. HCl + Wasser „ $= 2$, „ $= - 31{,}2$. (*Hesse*, a. a. O.)

Hydrocinchonidin, $C_{19}H_{24}N_2O$, ist nach *Forst* und *Boehringer* (B. **15**, 520) identisch mit *Hesse*'s Cinchamidin. Krystalle. Schmelzpunkt 229° (*F.*, *B.*); 230° (*H.*).

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = - 98{,}4^0$. (*Hesse*, B. **14**, 1683.)

Die specifische Drehung in saurer Lösung ist grösser.

Durch Schmelzen des sauren Sulfats entsteht eine amorphe Modification des Hydrocinchonidins, welche unter 100° schmilzt.

3 Mol. HCl + Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = - 12{,}0^0$. (*Hesse*, L. A. **214**, 1.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O$. Prismen.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = - 80{,}4^0$
„ „ $= 5$, „ $= - 66{,}0$
„ „ $= 8$, „ $= - 60{,}4$
2 Mol. HCl + Wasser „ $= 5$, „ $= - 109{,}4$
Alkohol (97 vol.-proc.) „ $= 5$, „ $= - 72{,}4$. (*Hesse*, a. a. O.)

Neutrales Sulfat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = - 75{,}2^0$
Alkohol (97 vol.-proc.) „ $= 2$, „ $= - 93{,}8$. (*Hesse.*)

Saures Sulfat, $C_{19}H_{24}N_2O . H_2SO_4 + 4 H_2O$. Prismen.

Wasser $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = -92{,}7^0$. (*Hesse.*)

Acetylhydrocinchonidin, $C_{19}H_{23}N_2O . C_2H_3O$. Amorph. Schmelzpunkt 42⁰.

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{5} = -29{,}5^0$
3 Mol. HCl + Wasser	„ $= 2$,	$[\alpha]_D^{15} = -50{,}9$. (*Hesse.*)

Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Trikline Krystalle. Schmelzp. 123⁰ (corr.).

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 2$,	$[\alpha]_D^{15} = +204{,}6^0$
Chloroform	„ $= 2$,	„ $= +184{,}5$
1 Mol. HCl + Wasser	„ $= 2$,	„ $= +229{,}1$
3 „ „ + „	„ $= 2$,	„ $= +230{,}0$
3 „ „ + „	„ $= 4$,	„ $= +230{,}0$. (*Hesse*, L. A. **209**, 68.)

Absol. Alkohol	$c = 0{,}8025$,	$[\alpha]_D^{15} = +205{,}1^0$
„ „	„ $= 0{,}8195$,	„ $= +204{,}2$
„ „	„ $= 1{,}531$,	„ $= +203{,}5$
„ „	„ $= 2{,}7115$,	„ $= +202{,}6$
„ „	„ $= 3{,}154$,	„ $= +203{,}0$
„ „	„ $= 4{,}018$,	„ $= +204{,}1$
„ „	„ $= 4{,}986$,	„ $= +203{,}5$
Alkohol (91 Gewproc.)	„ $= 1{,}7595$,	„ $= +204{,}3$
„ (80 „)	„ $= 1{,}813$,	„ $= +205{,}5$
Absol. Aether	„ $= 0{,}7655$,	„ $= +192{,}7$
„ „	„ $= 1{,}1515$,	„ $= +190{,}6$
„ „	„ $= 1{,}522$,	„ $= +188{,}1$
„ „	„ $= 1{,}6155$,	„ $= +189{,}0$
„ „	„ $= 3{,}052$,	„ $= +190{,}7$
„ „	„ $= 3{,}0585$,	„ $= +190{,}5$
„ „	„ $= 4{,}6465$,	„ $= +190{,}3$
Chloroform	„ $= 0{,}7945$,	„ $= +176{,}1$
„	„ $= 1{,}531$,	„ $= +173{,}8$
„	„ $= 3{,}050$,	„ $= +171{,}2$
Benzol	„ $= 0{,}8955$,	„ $= +180{,}1$
„	„ $= 1{,}540$,	„ $= +179{,}1$
„	„ $= 2{,}1285$,	„ $= +178{,}6$
„	„ $= 3{,}028$,	„ $= +178{,}2$
„	„ $= 3{,}477$,	„ $= +178{,}0$.

(*Oudemans*, L. A. **209**, 46; Rec. Trav. chim. **1**, 23 bis 25.)

Ebenda ist der Einfluss verschiedener Säuren auf das specifische Drehungsvermögen des Conchinamins behandelt.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HCl$. Octaëdrische Krystalle.

Wasser	$c = 4$,	$[\alpha]_D^{15} = +205{,}3^0$
Alkohol (97 vol.-proc.) .	„ $= 4$,	„ $= +206{,}4$. (*Hesse*, L. A. **209**, 68.)

Bromhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HBr$. Monokline Krystalle.

Absol. Alkohol,	$c = 1{,}162$,	$[\alpha]_D^{16} = +182{,}7^0$;	Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = 230{,}0^0$
„ „	„ $= 1{,}9935$,	„ $= +181{,}0$;	„ „ $= 228{,}1$.

Jodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HJ$. Krystalle.

Absol. Alkohol, $c = 1{,}011$, $[\alpha]_D^{16} = +162{,}8^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +229{,}6^0$;
„ „ „ $= 2{,}213$, „ $= +162{,}2$; „ „ $= +229{,}5$.

Nitrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HNO_3$. Rhombische Krystalle.

Absol. Alkohol, $c = 1{,}2685$, $[\alpha]_D^{16} = +190{,}0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +228{,}6^0$.

Chlorat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HClO_3$. Monokline Nadeln.

Absol. Alkohol, $c = 0{,}915$, $[\alpha]_D^{16} = +184{,}0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +234{,}0^0$.

Perchlorat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . HClO_4$. Monokline Nadeln.

Absol. Alkohol, $c = 0{,}710$, $[\alpha]_D^{16} = +175{,}4^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +231{,}8^0$;
„ „ „ $= 1{,}4755$, „ $= +175{,}0$; „ „ $= +231{,}4$.

Formiat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . CH_2O_2$. Monokline Krystalle.

Absol. Alkohol, $c = 0{,}884$, $[\alpha]_D^{16} = +195{,}8^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +224{,}7^0$;
„ „ „ $= 1{,}785$, „ $= +193{,}0$; „ „ $= +222{,}6$.

Acetat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 . C_2H_4O_2$. Tetragonale Krystalle.

Absol. Alkohol, $c = 0{,}921$, $[\alpha]_D^{16} = +181{,}0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +215{,}8^0$;
„ „ „ $= 0{,}8395$, „ $= +179{,}0$; „ „ $= +213{,}5$.

Oxalat, $C_{19}H_{24}N_2O . C_2H_2O_4 + 3 H_2O$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt circa 115⁰.

Absol. Alkohol, $c = 1{,}0315$, $[\alpha]_D^{16} = +163{,}0^0$; Alkaloid $[\alpha]_D^{16} = +200{,}6^0$;
„ „ „ $= 1{,}525$, „ $= +162{,}6$; „ „ $= +200{,}6$.

Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2 H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 172,3⁰ (corr.).

Chlorof.-Alkoh.-M., $c = 2{,}49$, $[\alpha]_D^{17,8} = -160{,}25^0$. (*Lenz*, Fresen. Z. **27**, 561.)

Schmelzpunkt 168⁰.

Alkohol (95 vol.-proc.) . . . $c = 2{,}4$, $[\alpha]_D^{20} = -142{,}2^0$.

In 100 ccm 40 ccm Normal-HCl:

$c = 2{,}4$, $[\alpha]_D^{20} = -227{,}1^0$. (*Hesse*, L. A. **241**, 259.)

Neutrales Sulfat, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2 H_2SO_4 + 6$ bezw. $8 H_2O$. Farblose Nadeln.

4 Mol. HCl + Wasser $c = 4$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -222{,}5^0$. (*Hesse*, B. **15**, 856.)

4 „ „ + „ „ $= 4$ „ $[\alpha]_D^{15} = -193{,}4^0$;
Alkaloid $[\alpha]_D^{15} = -255{,}9^0$. (*Hesse*, L. A. **241**, 262.)

Acetylhydrochinin, $C_{20}H_{25}N_2O_2(C_2H_3O)$. Firniss. Schmelzpunkt circa 40⁰.

3 Mol. HCl + Wasser $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = -73{,}9^0$. (*Hesse*, a. a. O., S. 278.)

Hydrochinicin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$. Gelblicher Firniss.

3 Mol. HCl + Wasser $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = -17^0$. (*Hesse*, a. a. O., S. 274.)

Dicinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. (*Hesse*, L. A. **276**, 119.) Amorph. Schmelzp. 40⁰.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 1{,}516$, $[\alpha]_D^{15} = +91{,}7^0$
3 Mol. HCl + Wasser . . „ $= 1$, „ $= +80{,}4^0$.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$. Prismen.

Wasser $c = 5$, $[\alpha]_D^{15} = +58{,}7^0$. (*Hesse*, L. A. **227**, 153.)

Paricin, $C_{16}H_{18}N_2O + 1^1/_2\,H_2O$. Gelbes Pulver. Schmelzp. 130°. Die alkoholische Lösung ist inactiv. (*Hesse*, L. A. **166**, 263.)

Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzpunkt 160° (unter Zersetzung).

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 1{,}5$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -93{,}4^0$.
(*Hesse*, B. **10**, 2164.)

Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 184 bis 185°.

Alkohol (97 vol.-proc.), $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +121{,}1^0$. (*Hesse*, L. A. **225**, 220.)

Nach *Arnaud* (C. r. **93**, 593) ist $[\alpha]_D = +117{,}9^0$ in alkoholischer (93 proc.) Lösung. Schmelzpunkt 195°.

Neutrales Sulfat, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.H_2SO_4$. Prismen.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +36{,}7^0$
„ „ $= 6$, „ $= +39{,}8$
1 Mol. H_2SO_4 + Wasser „ $= 2$, „ $= +39{,}6$. (*Hesse*, a. a. O., S. 224.)
2 „ „ + „ „ $= 2$, „ $= +35{,}7$. („ B. **16**, 62.)
1 „ „ + „ „ $= 3$, „ $= +43{,}5$. (*Arnaud*, C. r. **97**, 174.)

Saures Sulfat, $C_{19}H_{24}N_2O.H_2SO_4$. Prismen.

Wasser . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +34{,}9^0$
„ . . . „ $= 6$, „ $= +37{,}4$. (*Hesse*, a. a. O.)

Chairamin, $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. Krystalle. Schmelzp. 233°.
$[\alpha]_D =$ circa $+100^0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Conchairamin, $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$ (aus Alkohol). Prismen. Schmelzpunkt 82 bis 86°; 120° (wasserfrei).

Alkohol (97 vol.-proc.), $c = 2$ (alkohol- und wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +68{,}4^0$.
(*Hesse*, a. a. O., S. 248.)

Chairamidin, $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. Amorph. Schmelzp. 126 bis 128°.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 3$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = +7{,}3^0$.
(*Hesse*, a. a. O., S. 254.)

Conchairamidin, $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Alkohol (97 vol.-proc.) $c = 3$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -60{,}0^0$.
(*Hesse*, a. a. O., S. 256.)

Alkaloide der Cocablätter.

d-**Ecgonin**, $C_9H_{15}NO_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 254°.

Die Constitutionsformel von *Einhorn* und *Tahara* (B. **26**, 324)

enthält drei (cf. *Einhorn*, B. 22, 1495), diejenige von *Merling* (B. 24, 3116) vier asymmetrische Kohlenstoffatome.

Chlorhydrat, $C_9H_{15}NO_3 . HCl$. Monokline hemimorphe Krystalle.
Wasser $p = 4,4$, $[\alpha]_D^? = +18,2^0$. (*Einhorn, Marquardt, Koch*, B. 23, 468.)

Methylester, $C_9H_{14}NO_3 . CH_3$. Prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 115⁰.

Verdünnter Alkohol $p = 6,22$, $[\alpha]_D^? = +22,5^0$
„ „ „ $= 6,25$, „ $= +22,4$.
(*Liebermann, Giesel*, B. 23, 926.)

Isovaleryl-*d*-Ecgoninmethylester-Chlorhydrat, $C_5H_9O . C_9H_{13}NO_3 . CH_3 . HCl$. Blättchen. Schmelzpunkt 192⁰.

Alkohol $c = 2,01$, $[\alpha]_D^? = +25,4^0$. (*Deckers, Einhorn*, B. 24, 7.)

Cinnamyl-*d*-Ecgoninmethylester-Chlorhydrat, $C_9H_7O . C_9H_{13}NO_3 . CH_3 . HCl$. Nadeln. Schmelzpunkt 186 bis 188⁰.

Alkohol $c = 2,11$, $[\alpha]_D^? = +47,4^0$. (*Deckers, Einhorn*, a. a. O.)

Derivate des Benzoyl-d-Ecgonins.

Methylester (*d*-**Cocaïn**). Constitution: *Einhorn* (B. 21, 3029) zwei asymmetrische C-Atome; *Einhorn, Tahara* (B. 26, 324) drei asymmetrische C-Atome. $C_5H_7N . CH_3 . CH_3 . CHO(CO . C_6H_5)CH_2 . COOCH_3$.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4HCl$. Monokline Blätter. Schmelzpunkt 205⁰.

Alkohol ($d_4^{20} = 0,9353$) $c = 1,9$, $[\alpha]_D^{20} = +39,47^0$.
(*Einhorn, Marquardt*, B. 23, 468.)

Aethylester-Chlorhydrat, $C_{18}H_{23}NO_4 . HCl + H_2O$. Blättchen. Schmelzpunkt 215⁰.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^? = +40^0$.

Propylester-Chlorhydrat, $C_{19}H_{25}NO_4 . HCl + H_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 220⁰.

Wasser $c = 2,6$, $[\alpha]_D^? = +46,2^0$.

Butylester-Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}NO_4 . HCl + H_2O$. Verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 201⁰.

Wasser $c = 2,5$, $[\alpha]_D^? = +46^0$.

Amylester-Chlorhydrat, $C_{21}H_{29}NO_4 . HCl$. Verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 217⁰.

Wasser $c = 2,2$. $[\alpha]_D^? = +38,6^0$.
(*Einhorn Marquardt*, B. 23, 986 bis 988.)

l-**Ecgonin-Chlorhydrat**, $C_9H_{15}NO_3 . HCl$. Trikline Tafeln. Schmelzpunkt 246⁰.

Wasser $[\alpha]_D = -57^0$. (*Einhorn*, B. 22, 1495.)

Cinnamyl-*l*-Ecgoninmethylester, $C_9H_7O . C_9H_{13}NO_3 . CH_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 121⁰.

Chloroform $c = 10$, $[\alpha]_D^{15} = -4,7^0$. (*Hesse*, L. A. 271, 185.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}NO_4 . HCl + 2 H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 176°.

Wasser . . . $c = 66$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -104,1^0$. (*Hesse*, a. a. O.)

Benzoyl-*l*-Ecgoninmethylester (*l*-**Cocaïn**, gewöhnliches Cocaïn), $C_5H_7N . CH_3 . CHO(CO . C_6H_5)CH_2 . COOCH_3$. Monokline Prismen. Schmelzpunkt 98°.

Chloroform $p = 10$ bis 20, $[\alpha]_D^{20} = -16,412 + 0,00585\ p$,

abgeleitet aus folgenden Beobachtungen:

p	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ gefunden	$[\alpha]_D^{20}$ berechnet	
9,925	1,4480	— 16,356	— 16,354	(*Antrick*, B. 20, 321.)
25,484	1,3971	— 16,280	— 16,263	
15,643	1,4293	— 16,319	— 16,320	
18,793	1,4190	— 16,299	— 16,302	
20,242	1,4126	— 16,283	— 16,293.	

Die specifische Drehung bleibt demnach fast völlig constant.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 181,5° (*Antrick*.) Fünf Präparate aus verschiedenen Fabriken gaben gelöst in Alkohol ($d_4^{20} = 0,9353 = 40$ Gewproc.) specifische Drehungen bei $t = 20^0$, welche sich innerhalb der Concentrationen $c = 5$ bis 25 durch folgende Formeln ausdrücken:

Präparat	I	Smp.	181,5°,	$[\alpha]_D^{20}$	$= -67,904 + 0,15654\ c$
„	II	„	182,5	„	$= -68,023 + 0,15898\ c$
„	III	„	185	„	$= -69,769 + 0,174407\ c$
„	IV	„	184	„	$= -67,951 + 0,15458\ c$
„	V	„	181,5	„	$= -68,052 + 0,163\ c$

woraus im Mittel folgt:

$[\alpha]_D^{20} = -67,982 + 0,15827\ c$. (*Antrick*, B. 20, 310.)

Ueber die polarimetrische Bestimmung des Cocaïns siehe §. 186, S. 456.

Isatropylcocaïn, $C_{19}H_{23}NO_4$ (bei 45°). Amorph.

Alkohol $c = 4$, $[\alpha]_D^{23} = -29,3^0$. (*Liebermann*, B. 21, 2342.)

Anhydroecgonin entsteht sowohl aus *d*- wie aus *l*-Ecgonin.

Chlorhydrat, $C_9H_{13}NO_2 . HCl + H_2O$. Rhombisch hemimorphe Krystalle. Schmelzpunkt 240 bis 241°.

Wasser $[\alpha]_D = -61,5^0$. (*Einhorn*, B. 22, 1495.)

Schmelzpunkt 238 bis 240°.

Wasser $c = 3$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{15} = -62,7^0$. (*Hesse*, L. A. 271, 180.)

l-**Ecgoninsäure**, $C_7H_{11}NO_3$. Aus *d*- und *l*-Ecgonin. Krystalle. Schmelzpunkt 117°.

Wasser . . . $c = 12,37$, $[\alpha]_D^{?} = -43,2^0$. (*Liebermann*, B. 24, 612.)

d-**Tropinsäure**, $C_6H_{11}N(COOH)_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 247 bis 248°.

Wasser, $p = 11,76$, $d = 1,036$, $[\alpha]_D^? = +14,8°$. (*Liebermann*, S. 611.)

Alkaloide des Opiums.

Morphin, $C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$. Kleine rhombische Säulen.

1 Mol. Alkaloid + 1 Mol. Na_2O $c = 2$, $[\alpha]_D^{22,5} = -67,5°$
1 „ „ + 5 „ „ „ = 2, „ = −70,2
1 „ „ + 2 „ „ „ = 5, „ = −71,0.
(*Hesse*, L. A. **176**, 190.)

Absol. Alkohol $c = 1,00$ bis $1,80$, $[\alpha]_D^{20} = -140,5°$.
(*Tykociner*, Rec. trav. chim. **1**, 147.)

Chlorhydrat, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$. Krystalle.

Wasser $c = 1$ bis 4, $[\alpha]_D^{15} = -100,67 + 1,14\,c$
10 Mol. HCl + Wasser „ = 2, „ = − 94,3°.
(*Hesse*, a. a. O.)

Sulfat, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 5H_2O$. Krystalle.

Wasser, $c = 1$ bis 4, $[\alpha]_D^{15} = -100,47 + 0,96\,c$. (*Hesse*, a. a. O.)

Acetat, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Krystalle.

Absol. Alkohol $c = 1,2$, $[\alpha]_D = -100,4°$
Alkohol ($d = 0,865$) „ = 0,97, „ = − 98,9
Wasser „ = 2,5, „ = − 77
„ „ = 0,996, „ = − 72.
(*Oudemans*, L. A. **166**, 77.)

Den Einfluss von Säuren (HCl, HNO_3, CH_2O, $C_2H_4O_2$, H_2SO_4, $C_2H_2O_3$, H_4PO_4, H_3AsO_4, $C_6H_8O_7$) auf das Drehungsvermögen des Morphins hat *Tykociner* (a. a. O.) untersucht.

Codeïn (Morphinmethyläther), $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 155° (*Hesse*, L. A. **222**, 210); 153° (*Grimaux*, C. r. **92**, 1228).

Alkohol (97 vol.-proc.) . . $c = 2$ bis 8, $[\alpha]_D^{15} = -135,8°$
„ (80 „ „) . . „ = 2, „ = −137,8
Chloroform „ = 2, „ = −111,5.
(*Hesse*, L. A. **176**, 191.)

Absol. Alkohol $c = 2,32$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{20} = -134,3°$
„ „ „ = 2,97 („), „ = −141,1.
(*Tykociner*, Rec. trav. chim. **1**, 147.)

Alkohol $c = 4,1$, $[\alpha]_D = -130,34°$
Käufl. Codeïn, Alkohol . . „ = 4,1 „ = −133,18°.
(*Grimaux*, a. a. O.)

Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3 . HCl + 2H_2O$. Kurze Nadeln.

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{22,5} = -108,2°$
10 Mol. HCl + Wasser . „ = 2, „ = −105,2
Alkohol (80 vol.-proc.) . . „ = 2, „ = −108. (*Hesse*, a. a. O.)

Sulfat, $(C_{18}H_{21}NO_3)_2 . H_2SO_4 + 5 H_2O$. Rhombische Prismen.

Wasser . . . $c = 3$, $[\alpha]_D^{15} = -101,2^0$

„ . . . „ $= 3$, $[\alpha]_D^{25} = -100,9$. (*Hesse*, a. a. O.)

Der Einfluss der Säuren auf das specifische Drehungsvermögen des Codeïns ist von *Tykociner* (a. a. O.) untersucht worden; in den neutralen Salzen ist $[\alpha]_D^{20}$ = circa -134^0 (vergl. Morphin).

Methylcodeïnsulfat, $[C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 . CH_3]_2SO_4 + 4 H_2O$. Rhombische Krystalle.

Wasser, $c = 5$ (wasserhaltig), $[\alpha]_D^{15} = -130,1^0$. (*Hesse*, L. A. 222, 215.)

Methocodeïn (Morphindimethylester), $C_{17}H_{17}(OCH_3)_2 . NO$. Krystalle. Schmelzpunkt 118,5°.

Alkohol (97 vol.-proc.), $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = -208,6^0$. (*Hesse*, a. a. O., S. 218.)

α-Methocodeïn (α-Methylmorphimethin). Schmelzp. 118,5°,

Aether $c = 2,13$, $[\alpha]_D^{17} = -212^0$.

Jodmethylat, Schmelzpunkt 245°.

Alkohol $c = 1,4$, $[\alpha]_D^{17} = -94,56^0$.

Acetylderivat, Schmelzpunkt 66°.

Alkohol $c = 2,698$, $[\alpha]_D = -96,3^0$.

Acetyljodmethylat, Schmelzpunkt 207°.

Alkohol $c = 0,586$, $[\alpha]_D = -73,87^0$.

β-Methylmorphimethin (nicht krystallisirt).

Aether $c = 3,746$, $[\alpha]_D^{17} = +437,3^0$.

Jodmethylat, Schmelzpunkt 297°.

Alkohol $c = 1,248$, $[\alpha]_D = +227,45^0$.

Acetylderivat (nicht krystallisirt).

Alkohol $c = 0,798$, $[\alpha]_D = +413,9^0$.

Acetyljodmethylat. Amorph.

Alkohol $c = 0,59$, $[\alpha]_D = +257,6^0$. (*Knorr*, Ber. 27, 1144.)

Pseudocodeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt 178 bis 180°.

Alkohol $p = 1,91$, $[\alpha]_D = -91,1^0$. (*Merck*, Arch. Pharm. 229, 161.)

Thebaïn, $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 103°.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -218,6^0$

„ (97 „) . . . „ $= 2$, $[\alpha]_D^{25} = -215,5$

„ (97 „) . . . „ $= 1$, $[\alpha]_D^{22,5} = -216,4$

Chloroform „ $= 5$, „ $= -229,5$.

(*Hesse*, L. A. **176**, 196.)

Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}NO_3 . HCl + H_2O$. Rhombische Prismen.

Wasser $c = 2$ bis 4, $[\alpha]_D^{15} = -168{,}32 + 2{,}33\,c$
„ „ $= 2$, $[\alpha]_D^{22,5} = -163{,}25$
10 Mol. HCl + Wasser . . . „ $= 2$, „ $= -158{,}6^0$.
(*Hesse*, a. a. O., S. 197.)

Pseudomorphin (Oxydimorphin, Dehydromorphin).

Chlorhydrat, $C_{34}H_{36}N_2O_6 . HCl + H_2O$. (*Hesse*, L. A. **235**, 229.)

1 Mol. HCl + Wasser . . . $c = 0{,}8$ bis 1,6, $[\alpha]_D^{22,5} = -114{,}76 + 4{,}96\,c$
$5^1/_2$ Mol. Na_2O + Wasser „ $= 2$, „ $= -198{,}9^0$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 195.)

$C_{17}H_{17}NO_3 . HCl$ (bei 100°):

$p = 0{,}951$, $d_D^{24} = 1{,}0044$, $[\alpha]_D^{24} = -103{,}13^0$.
(*Donath*, J. pr. Ch. [2] **33**, 562.)

Laudanin, $C_{20}H_{24}NO_4$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 166°.

Chloroform $c = 2$, $[\alpha]_D^{22,5} = -13{,}5^0$
2 Mol. Na_2O + Wasser „ $= 1$, „ $= -11{,}4^0$. (*Hesse*, L. A. **176**, 201.)
Chloroform $p = 3{,}035$, $[\alpha]_D^{21} = +0{,}057^0$.

Diese Zahl liegt innerhalb der Fehlergrenzen, deshalb ist nach *Goldschmidt* (Wien. M. **13**, 693) Landanin inactiv.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{25}NO_4 . HCl + 6\,H_2O$. Inactiv. (*Hesse*, a. a. O.)

Laudanidin, $C_{17}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$. Schmelzpunkt 177°.

$[\alpha]_D = -87{,}8^0$. (*Hesse*, L. A. **282**, 208.)

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 89°.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2{,}79$, $[\alpha]_D^{15} = +103{,}2^0$
„ „ . . . „ $= 2$, $[\alpha]_D^{22,5} = +105{,}0$
Chloroform „ $= 2$, „ $= +56{,}0$
2 Mol. HCl + Wasser . . „ $= 2$, „ $= +108{,}4$.
(*Hesse*, L. A. **176**, 202.)

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. Trikline Prismen. Schmelzpunkt 147°. Die älteren Angaben von *Hesse* (L. A. **176**, 198):

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -4{,}0^0$
Chloroform „ $= 2$, „ $= -5{,}7$

sind nach *Goldschmidt* (Wien. M. **13**, 691) falsch; die Papaverinformel enthält kein asymmetrisches C-Atom, in Folge dessen ist das Alkaloid inactiv, wie es schon *Hesse* vom Chlorhydrat angiebt. *Goldschmidt* fand:

Chloroform . . . $c = 17{,}8$, $[\alpha]_D^{15} = +0{,}11^0$,

welche Zahl innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Cryptopin, $C_{21}H_{23}NO_5$. Krystalle. Schmelzpunkt 217°. In Chloroform, sowie in Salzsäure gelöst, ist das Alkaloid inactiv. (*Hesse*, L. A. **176**, 200.)

Narcotin (Opianin), $C_{22}H_{23}NO_7$. Krystalle. Schmelzpunkt 176°.

Alkohol (97 vol.-proc.)	$c = 0{,}74$,	$[\alpha]_D^{22,5} = -185{,}0^0$
Chloroformmischung	„ $= 2$,	„ $= -191{,}5$
Chloroform	„ $= 2$ bis 5,	„ $= -207{,}35$
2 Mol. HCl + Wasser	„ $= 2$,	„ $= +\ 47{,}0$
2 „ „ + „	„ $= 5$,	„ $= +\ 46{,}4$
10 „ „ + „	„ $= 2$,	„ $= +\ 50{,}0$
Alkohol (80 vol.-proc.) + 2 Mol. HCl . .	„ $= 2$,	„ $= +145{,}5$.

(*Hesse*, L. A. **176**, 192.)

Benzol, $p = 1{,}59$, $[\alpha]_D = -229^0$; verdünnte Oxalsäure $[\alpha]_D = +62^0$.
(*Dott*, B. **17**, Ref. 77.)

Pseudonarceïn, $C_{23}H_{27}NO_8 + 3\,H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt ca. 175°. Ist in essigsaurer Lösung optisch inactiv. (*Roser*, L. A. **247**, 169.)

Narceïn. In neutraler und saurer Lösung inactiv. (*Hesse*, L. A. **176**, 198.)

Alkaloide der Strychnosarten.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Rhombische Säulen. Schmelzpunkt 284°.

Alkohol ($d = 0{,}865$)	$c = 0{,}91$,	$[\alpha]_D = -128^0$	(*Oudemans*, L. A. **166**, 76.)
Chloroform	„ $= 4$,	„ $= -130$	
„	„ $= 2{,}25$,	„ $= -137{,}7$	
„	„ $= 1{,}5$	„ $= -140{,}7$	
Amylalkohol	„ $= 0{,}53$,	„ $= -235$.	

Alkohol ($d = 0{,}8543$) . . .	$c = 0{,}25$,	$[\alpha]_D^{20} = -114{,}7^0$
„ ($d = 0{,}8543$) . . .	„ $= 0{,}10$,	„ $= -119{,}3$.

(*Tykociner*, Rec. Trav. chim. **1**, 146.)

Weitere Constanten giebt *Wyrouboff* (C. r. **115**, 832) über Strychnin, Strychninsulfate und Seleniate, jedoch ohne Angabe von l, c und t.

Den Einfluss von Säuren auf das specifische Drehungsvermögen des Strychnins hat *Tykociner* (a. a. O.) untersucht (HCl, CH_2O_2, $C_2H_4O_2$, H_2SO_4, $C_2H_2O_4$, H_3PO_4, H_3AsO_4, $C_6H_8O_7$).

Desoxystrychnin-Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}N_2O \,.\, HCl$ (bei 100°) Krystalle.

Wasser . . . $c = 10$, $[\alpha]_D = -16{,}0^0$. (*Tafel*, L. A. **268**, 245.)

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O$. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 178°.

Alkohol ($d = 865$) . . .	$c = 5{,}4$	(wasserfrei),	$[\alpha]_D = -\ 85^0$
Chloroform	„ $= 1{,}9$	„	„ $= -127$
„	„ $= 4{,}9$	„	„ $= -119$.

(*Oudemans*, L. A. **166**, 69.)

Absol. Alkohol $c = 2{,}129$ (wasserfrei), $[\alpha]_D^{20} = -80{,}1^0$.
(*Tykociner*, Rec. Trav. chim. **1**, 148.)

Einfluss der Säuren (*Tykociner*, a. a. O., vergl. unter Strychnin).

Oxyäthylbrucinchlorid, $C_{23}H_{26}NO_4 . N\!<^{CH_2 . CH_2 . OH.}_{Cl}$

Farblose, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 185°.

Wasser, $c = 4{,}5$, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}50^0$. (*Meulenhoff*, Centralbl. 1893, II, 761.)

Uebrige Alkaloide und Basen.

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$. Aus *Corydalis cava*. Krystalle. Smp. 134°.

Chloroform $c = 6{,}55$, $[\alpha]_D^{16} = +300{,}1^0$.
(*Freund*, *Josephi*, L. A. **277**, 7.)

Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$. Aus *Corydalis cava*. Monokline Säulen. Schmelzpunkt 199°.

Chloroform, $c = 4{,}48$, $[\alpha]_D^{16} = +237{,}1^0$. (*Freund*, *Josephi*, L. A. **277**, 12.)

Cytisin (Ulexin, Sophorin), $C_{11}H_{14}N_2O$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 150 bis 151,5° (uncorr.).

Wasser $c = 2$, $[\alpha]_D^{12} = -120^0$
Alkohol (90 vol.-proc.) . . „ $= 2$, „ $= -100{,}42$
Chloroform „ $= 2$, „ $= -\ 65{,}42$.
(*van de Moer*, Arch. d. Pharm. **229**, 57.)

Nitrat, $C_{11}H_{16}N_2O . NO_3H + H_2O$. Krystalle.

Wasser . . . $c = 5$, $[\alpha]_D^{11} = -90{,}17^0$
„ . . . „ $= 2{,}5$, „ $= -89{,}33$. (*van de Moer*, a. a. O.)

Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$ (bei 100°). Rhombische Krystalle.

Delphinoidin, $C_{42}H_{68}N_2O_7$. Krystalle. Schmelzp. 110 bis 120°.

Staphisagrin, $C_{22}H_{33}NO_5$. Amorph.

Die drei letztgenannten Alkaloide sind in alkoholischer Lösung inactiv. (*Marquis*, Jahresb. 1877, S. 896.)

Echitamin, $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$. Krystalle.

Alkohol (97 vol.-proc.) . . . $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = -288^0$.

Ist nach *Hesse* (L. A. **203**, 144) identisch mit *Harnack's* Ditaïn (B. **11**, 2004).

Imperialin, $C_{35}H_{60}NO_4$ (?). Nadeln. Schmelzpunkt 254°.

Chloroform $p = 5{,}262$, $[\alpha]_D = -35{,}40$. (*Fragner*, B. **21**, 3284.)

Pilocarpin, $C_{23}H_{34}N_4O_4 + 4H_2O$. Zähe, farblose Masse.

(Lösungsmittel?) $c = 7{,}24$, $[\alpha]_D = +101{,}6^0$; $c = 25{,}89$, $[\alpha]_D = +87{,}77^0$.
(*Poehl*, J. 1880, S. 993, 1075.)

Piperin. Inactiv.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$. Farbloses, dickflüssiges, geruchloses Oel. Siedepunkt 180 bis 181° (20 mm).

Alkohol (96 proc.) $c = 23{,}88$, $[\alpha]_D^{26} = -146^0$.
(*Bernheimer*, Gazz. chim. **13**, 451.)

d-*α*-**Pipecolin** (*α*-Methylpiperidin), $C_5H_{10}N.CH_3$. Durch Spaltung des synthetischen racemischen *α*-Pipecolins mit *d*-Weinsäure. Siedepunkt 118 bis 119° (*Ladenburg*, L. A. 247, 65).

$d^0 = 0,860$, $[\alpha]_D = +21,73°$. [*Ladenburg*, l. c. (1888).]

Reinste Präparate: $[d]_D = +37,29$; 36,9; 37,2°.

[*Ladenburg*, B. 27, 856, 3063 (1894).]

d-**Coniin** (*d*-*α*-*N*-Propylpiperidin), $C_5H_{10}N.C_3H_7$.

1. Natürliches Coniin. Aus *Conium maculatum*.

$d^{15} = 0,873$, $[\alpha]_D = +15,6°$. [*H. Schiff*, L. A. 166, 94 (1873).]

$d^{20} = 0,845$, $[\alpha]_D = +13,79$. [*Ladenburg*, L. A. 247, 86 (1888).]

$d = 0,845$, Sdp. 166 bis 167°, $[\alpha]_D = +15,6°$.

[*Ladenburg*, B. 27, 858 (1894).]

$d^{19} = 0,8438$, Sdp. 165,7 bis 165,9 (759 mm), $[\alpha]_D^{19} = +15,7°$.

(*Wolffenstein*, B. 27, 2612.)

2. Künstliches Coniin durch Spaltung des racemischen *α*-*N*-Propylpiperidins mit *d*-Weinsäure. *Ladenburg*, siehe §. 33, S. 97 u. 110.)

$d^{20} = 0,845$, $[\alpha]_D = +13,87°$. [*Ladenburg*, L. A. 247, 86 (1888).]

$d^{23} = 0,8438$, Sdp. 167,7°, $[\alpha]_D = +18,3°$.

[*Ladenburg*, B. 27, 3066 (1894).]

Folgende Angaben über das specifische Drehungsvermögen des Coniins und seiner Salze machte *Zecchini* (Esperienze sul potere rotatorio della coniina e dei suvi sali. Roma 1893.):

Name	Lösungsmittel	c	t	$[\alpha]_D$
Coniin	Benzol	13,094	24,2°	+ 9,54°
„	„	20,464	22,1	+ 9,77
„	„	33,290	23,9	+ 11,14
„	Alkohol	10,841	24,4	+ 8,12
„	„	15,172	22,7	+ 8,70
„	„	44,687	26	+ 9,98
„	Wasser	1,071	25,7	+ 1,21
Acetat	Benzol	22,854	25,7	+ 3,63
„	Alkohol	21,904	25,0	+ 2,35
„	Wasser	31,944	26,6	+ 1,16
Chlorhydrat	Alkohol	6,722	25	+ 4,56
„	Wasser	11,458	26	+ 0,27
Bromhydrat	Alkohol	6,053	23,4	+ 4,28
„	Wasser	11,890	25,6	+ 0,27

Acetylconiin, $C_8H_{16}N(C_2H_3O)$. Flüssig. Siedep. 125° (14 mm).

$d_{16} = 0,9616$, $[\alpha]_D^{16} = +34,2°$. (*Ladenburg*, B. 26, 854.)

Benzoylconiin, $C_8H_{16}N(COC_6H_5)$. Flüssig.

$d_{16} = 1,0623$, $[\alpha]_D^{16} = +29,1°$. (*Ladenburg*, a. a. O.)

l-Coniin. Flüssig.

Absol. Alkohol . . . $c = 50$, $[\alpha]_D^{20} = +15{,}2^0$. (*Ladenburg*, L. A. **247**, 86.)

N-Methylconiin, $C_8H_{16}(CH_3)N$. Siedepunkt 173 bis 174° (757 mm).

$d^{24,3} = 0{,}8318$, $t = 24^0$, $[\alpha]_D = +81{,}33^0$. (*Wolffenstein*, B. **27**. 2611.)

Isoconiin (?), $C_8H_{17}N$.

$[\alpha]_D = +8{,}19^0$. (*Ladenburg*, B. **26**, 854.)

Ist nach *Wolffenstein* (B. **29**, 1956) ein Gemenge von *d*-Coniin mit inactivem Coniin.

Benzoylisoconiin, $C_8H_{16}N(COC_6H_5)$. Flüssig.

$d_{16} = 1{,}0623$, $[\alpha]_D = +29{,}1^0$. (*Ladenburg*, a. a. O.)

α-Isobutylpiperidin (Homoconiin), $C_5H_{10}N.CH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedepunkt 181 bis 182°, $d_4^0 = 0{,}8583$. Inactiv. (*Jacobi*, *Stoehr*, B. **26**, 949.)

Die bei der Oxydation des Coniins entstehenden Homoconiinsäure, $C_{18}H_{17}NO_2$ und Amidovaleriansäure, ($C_5H_{11}NO_2$) sind in 5 proc. Lösung inactiv. (*Schotten*, B. **19**, 503, 507.)

Paraconiin, $C_8H_{15}N$. Flüssig. Siedepunkt 168 bis 170°. Inactiv. (*Michael*, B. **14**, 2105.)

δ-Coniceïn, $C_8H_{15}N$. Flüssig. Siedepunkt 168°.

$d_4^{23} = 0{,}8976$, $[\alpha]_D = -7{,}8^0$. (*Lellmann*, L. A. **259**, 199.)

ε-Coniceïn, $C_8H_{15}N$. Flüssig. Siedepunkt 150 bis 151°.

$[\alpha]_D =$ ca. $+42^0$. (*Lellmann*, S. 203.)

Die Angabe *Hesekiel's* (B. **18**, 3091), β-Picolin sei activ, beruht nach *Landolt* (B. **19**, 157) auf einem Irrthum.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Siedepunkt 246,7 (745 mm). $d_4^{20} = 1{,}01101$.

$[\alpha]^{20} = -161{,}55^0$. (*Landolt*, §. 52, S. 159; L. A. **189**, 241.)

„ $= -164{,}0$. (*Hein*, Inaug.-Diss. Berlin 1896.)

$[\alpha]_D^{18} = -161{,}09$. (*Nasini* u. *Pezzolato*, Z. phys. Ch. **12**, 501.)

$[\alpha]_D^{20} = -162{,}84$, $d_4^{20} = 1{,}0107$. (*Gennari*, Z. phys. Ch. **19**, 130; §. 46, S. 139.)

Rotationsdispersion des Nicotins. (*Gennari*, §. 46, S. 139.)

Einfluss der Temperatur zwischen 10 und 30°. (*Landolt*, §. 60, S. 184.)

Lösungen in Wasser. (*Landolt*, §. 52, S. 160.)

„ „ „ Starke Verdünnung. (*Pribram*, *Hein*, §. 56, S. 174.)

„ „ „ Zunahme der Drehung mit der Zeit. (*Pribram*, §. 76, S. 251.)

Lösungen in Aethylalkohol. (*Landolt*, §. 52, S. 159; *Hein*, §. 62, S. 203.)

Lösungen in Propylalkohol, Aether, Aceton. (*Hein*, §. 62, S. 203; *Nasini* und *Gennari*, Z. phys. Ch. **19**, 117; §. 46, S. 140.)

Lösungen in Benzol. (*Hein*, §. 48, S. 146.)

Nicotinsalze. Rechtsdrehend.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 . HCl$.

Wasser, $[\alpha]_D^{20} = +51,50 - 0,7931\,q + 0,004238\,q^2$, für $q = 57$ bis 90, woraus z. B. für

$p = 10$: $[\alpha]_D^{20} = +14,44$; $p = 30$: $[\alpha]_D^{20} = +16,75^0$.
(*Schwebel*, B. **15**, 2850.)

Neutrales Sulfat $(C_{10}H_{14}N_2)_2 . H_2SO_4$.

Wasser, $[\alpha]_D^{20} = +19,77 - 0,05911\,q$, für $q = 30$ bis 90, woraus z. B. für

$p = 10$: $[\alpha]_D^{20} = +14,52$; $p = 30$: $[\alpha]_D^{20} = +15,64^0$. (*Schwebel*, a. a. O.)

Acetat, $C_{10}H_{14}N_2 . C_2H_4O_2$.

Wasser, $[\alpha]_D^{20} = +49,680 - 0,6189\,q + 0,002542\,q^2$, für $q = 77$ bis 95, woraus z. B. für

$p = 10$: $[\alpha]_D^{20} = +14,57^0$; $p = 30$: $[\alpha]_D^{20} = +18,81^0$. (*Schwebel*, a. a. O.)

Wasser . . $[\alpha]_D^{20} = +13,204 + 0,11406\,c + 0,002073\,c^2$, bis $c = 65$.
(*Nasini* u. *Pezzolato*, Z. phys. Ch. **12**, 501.)

Ueber das Verhalten einer äquimolecularen Mischung von Nicotin und Eisessig, welche linksdrehend ist, beim Verdünnen mit Wasser siehe §. 46, S. 139. — Für Lösungen von Nicotinacetat in Alkohol ist:

$c = 12,97$: $[\alpha]_D^{20} = -65,27^0$; $c = 51,12$: $[\alpha]_D^{20} = -58,94^0$.

Bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Nicotinacetatlösung geht die Drehung in rechts über; umgekehrt werden wässerige Lösungen des Salzes durch Zufügen von Alkohol linksdrehend. Ebenso verhalten sich die wässerigen rechtsdrehenden Lösungen des Sulfats und Chlorhydrats.

Die Verdrängung des Nicotins aus den alkoholischen Lösungen seiner Salze durch Triäthylamin, Anilin und Ammoniak lässt sich polarimetrisch verfolgen; auf der durch Kalium- und Natriumhydroxyd erfolgenden vollständigen Verdrängung beruht eine Methode zur Bestimmung des Nicotins. In wässerigen Lösungen finden die Umsetzungen nicht vollständig statt. (*Pezzolato*, Gazz. chim. **10**, 780.)

Borsäure einer alkoholischen Lösung von reinem Nicotin hinzugefügt, erzeugt eine kleine Verminderung der Linksdrehung.

Hydronicotin, $C_{10}H_{16}N_2$. Siedepunkt 263 bis 264°. $d^{17} = 0,993$.

Wasser . . . $c = 13,7^0$, $[\alpha]_D = -15,40^0$. (*Etard*, C. r. **97**, 1219.)

d-**Copellidin**, $C_8H_{17}N$. Siedepunkt 162 bis 163°, $d = 0,838$.

$d = 0,8381$, $[\alpha]_D = +36,50^0$. (*Levy*, *Wolffenstein*, B. **28**, 2271.)

$d^{15} = 0,8375$, „ $= +36,93$. (*Levy*, *Wolffenstein*, B. **29**, 1960.)

l-**Copellidin.** Siedepunkt 162 bis 164°.

$d = 0,8386$, $[\alpha]_D = -7,91^0$. (*Levy*, *Wolffenstein*, B. **28**, 2271.)

$d^{19} = 0,8347$, „ $= -16,26^0$. (*Levy*, *Wolffenstein*, B. **29**, 1960.)

d-Isocopellidin, $C_8H_{17}N$. Siedepunkt 163 bis 166°.

d^{18} = 0,8500, $[\alpha]_D$ = − 25,93°. (*Levy, Wolffenstein*, B. **29**, 1960.)

l-Isocopellidin. Siedepunkt 162,2 bis 162,5°.

d = 0,8445, $[\alpha]_D$ = − 25,93°. (*Levy, Wolffenstein*, B. **28**, 2271.)
d^{17} = 0,8435, „ = − 57,03. (*Levy, Wolffenstein*, B. **29**, 1960.)

27. Glucoside.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$.

Wasser p = 1 bis 3, $[\alpha]_D^{15}$ = − 65,17 + 0,63 p. (*Hesse*, L. A. **176**, 116.)

Wasser p = 4,938, d_4^{20} = 1,0135, $[\alpha]_D^{20}$ = − 62,56°. (*Wegscheider*, B. **18**, 1600.)

Wasser p = 2,78, $[\alpha]_j$ = − 73,4°. (*Biot, Pasteur*, C. r. **34**, 607.)

Alkohol (50proc.) $[\alpha]_D$ = − 50,30 − 0,05026 q, t = 22 bis 26°, q = 90 bis 96. (*Sorokin*, J. pr. Ch. [2] **37**, 320.)

Helicin, $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4\,H_2O$.

Alkohol (50proc.) t = 20°, p = 3 bis 9, $[\alpha]_D$ = − 47,03°. (*Sorokin*, J. pr. Ch. [2] **37**, 291.)

Wasser p = 1,351 (wasserfrei), d_4^{20} = 1,0084, $[\alpha]_D^{20}$ = − 60,43°. (*Wegscheider*, B. **18**, 1600.)

Populin, $C_{20}H_{22}O_8$.

Wasser p = 1, $[\alpha]_j$ = − 53°. (*Biot, Pasteur*, l. c.)

Phloridzin, $C_{21}H_{30}O_{11} + 2\,H_2O$.

Alkohol (97proc.) p = 1 bis 5, $[\alpha]_D^{22,5}$ = − 49,40 − 2,41 p. (*Hesse*, L. A. **176**, 117.)

Alkohol p = 4,6, $[\alpha]_D$ = − 52°.
Holzgeist „ = 3,9, „ = − 52°. (*Oudemans*, L. A. **166**, 69.)

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3\,H_2O$.

$[\alpha]_D$ = − 35,5°. (*Bouchardat*, C. r. **19**, 1174.)

Apiin, $C_{27}H_{32}O_{16}$. Schwach alkoholische Lösung.

$[\alpha]_j$ = + 173°. (*Lindenborn, Gerichten*, B. **9**, 1123.)

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2\,H_2O$.

Wasser p = 0,621 (wasserfrei), d_4^{20} = 0,9998, $[\alpha]_D^{20}$ = − 66,90°. (*Wegscheider*, B. **18**, 1600.)

Glucovanillin, $C_{14}H_{18}O_8 + 2\,H_2O$.

Wasser p = 0,896 (wasserfrei), d_4^{20} = 1,0011, $[\alpha]_D^{20}$ = − 88,63°. (*Wegscheider*, B. **18**, 1600.)

Convallamarin, $C_{23}H_{44}O_{12}$.

Alkohol $[\alpha]_D$ = − 55°. (*Tanret*, Jahresber. 1882, S. 1130.)

Digitonin, $C_{27}H_{46}O_{14} + 5H_2O$.

Essigsäure (75 proc.) . . . $p = 2,8$, $[\alpha]_D = -50^0$. (*Kiliani*, B. **24**, 339.)

Epheublätterglucosid, $C_{32}H_{54}O_{11}$.

Alkohol . . . $t = 22^0$, $[\alpha]_D = -47,5$. (*Vernet*, Jahresber. 1881, S. 991.)

Isohesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12} + 2H_2O$.

Alkohol . . . $[\alpha]_D = -89^0$. (*Tanret*, Bll. [2] **49**, 21.)

Naringin (Aurantiin, Hesperidin), $C_{21}H_{26}O_{11}$.

Wasser $c = 20,46$, $t = 17^0$, $[\alpha]_D = -84,5^0$
Alkohol . . . „ $= 7,299$, „ $= 17$, „ $= -87,6$. (*Will*, B. **20**, 294.)

Oubaïn, $C_{30}H_{46}O_{12} + 7H_2O$.

Wasser $p = 0,65$, $[\alpha]_D^{50} = -34^0$. (*Arnaud*, C. r. **107**, 1162.)

Piceïn, $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$.

Wasser $p = 2,5$, $[\alpha]_D = -84^0$. (*Tanret*, Bll. [3] **11**, 944.)

Convolvulin, $C_{61}H_{108}O_{27}$. Schmelzpunkt 140 bis 148°.

Alkohol $[\alpha]_D = -36,9^0$. (*Kromer*, Chem. Centralbl. 1894, I, 635.)

Ferner stellte *E. Fischer* eine Reihe einfacher Glucoside synthetisch dar und bestimmte deren Drehungsconstanten:

	Lösungs-mittel	p	d_{20}^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	*E. Fischer* B.
α-Methyl-*d*-Glucosid	Wasser	5	—	+ 157,6°	**28**, 1152
α- „ -*l*- „	„	5	—	— 156,9	„ „
α-Aethyl-*d*- „	„	9,002	1,025	+ 150,6	„ 1154
	„	8,897	—	+ 150,3	„ „
α-Methyl-Galactosid	„	9,119	1,026	+ 179,0	„ 1155
β- „ „ *)	Boraxlösung	8,5	—	+ 2,6	„ „
Aethyl- „	Wasser	9,47	1,0273	+ 178,75	**27**, 2481
Benzyl-Arabinosid	„	1,03	1,0013	+ 215,2	„ 2482
Methyl-Glucoheptosid	„	10,06	1,0338	— 74,7	**28**, 1156
α-Methyl-Xylosid	„	9,32	1,026	+ 153,2	„ 1158
β- „ „	„	9,14	1,024	— 65,9	„ 1157
Methyl-Rhamnosid	„	9,68	1,024	— 62,2	„ 1159
„ -Sorbosid	„	9,12	1,028	— 88,5	„ 1160
	„	8,19	1,026	— 88,9	„ „
Mandelnitril-Glucosid	„	8,25	1,018	— 26,9	„ 1509
Aceton-Rhamnosid	„	9,16	1,017	+ 17,4	„ 1163
Diaceton-Arabinosid	„	2,41	1,003	+ 5,4	„ 1164
„ -Glucosid	„	4,93	1,008	— 18,5	„ 1167
„ -Fructosid	„	7,29	1,014	— 161,3	„ 1165
Triaceton-Mannit	Alkohol	9,58	0,811	+ 12,5	„ 1168

*) In wässeriger Lösung inactiv.

Ferner: *d*- und *l*-Methylmannosid.

Wasser $p = 8$, $[\alpha]_D = \pm 79{,}2$ bis $79{,}4^0$.
(*Fischer*, *Beensch*, B. **29**, 2927.)

d-Form: Wasser $p = 1$, $[\alpha]_D = +82{,}5^0$
„ „ $= 8$, „ $= +79{,}2$
Alkohol „ $= 1$, „ $= +87{,}3$.
(*Ekenstein*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 221.)

28. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

Santoningruppe.

Die folgenden Angaben sind, wenn nichts Anderes dabei bemerkt ist, von *Carnelutti* und *Nasini* (B. **13**, 2208). Die Concentration ist nach Angabe dieser Autoren ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen:

Substanz	Lösungsmittel	t	c	$[\alpha]_D$	Beobachter:
Santonin	Alkohol 97 %	15°	2	— 174,0°	*Hesse*, L. A. **176**, 125.
„	„ 90 „	15	2	— 175,4	
„	„ 80 „	15	2	— 176,5	
„	Chloroform	15	2—10	— 171,5	
„	„	26	6	— 171,37	
Metasantonin	„	26	1,5	+ 292,15	
Santonid	„	26,5	1,5	+ 744,61	
„	„	20	3,1—30,5	+ 754	*Nasini*, R. Ac. d. L. **13**, 1892.)
Metasantonid	„	26	1,5	— 223,46	
Parasantonid	„	26	1,5	+ 897,25	
„	„	20	2,6—50	+ 891,7	*Nasini*, l. c.
Santonsäure	„	26,5	6	— 70,31	
Methylester	„	26,5	6	— 52,33	
Aethylester	„	26,5	6	— 45,35	
n-Propylester . . .	„	26,5	6	— 39,34	
Allylester	„	26,5	6	— 39,54	
i-Butylester	„	27	6	— 41,63	
Parasantonsäure	„	26	6	— 98,51	
Methylester	„	26	6	— 108,91	
Aethylester	„	26	6	— 99,98	
Propylester	„	26	6	— 91,27	
Santonylchlorür	„	26,5	6	— 13,14	
Santonylbromür	„	26	6	— 100,53	
Santonyljodür	„	26	6	— 99,21	
Photosantonin	Alkohol	14	2	— 121,6	*Villavecchia*, B. **18**, 2859.
Isophotosantonin. . . .	„	13	0,7	+ 76,77	
Dehydrophotosantonins.	„	20	1,4	+ 31,9	
Diäthylester	„	20	2,8	+ 20,4	

Substanz	Lösungsmittel	t	c	$[\alpha]_D$	Beobachter:
Isophotosantonsäure . .	Alkohol	11	2,4	+ 124,17	*Cannizaro*, *Fabris*, B. 19, 2260.
Monoacetylisophotosantonsäure	„	17	0,9	+ 58,6	
Santoninsäure	„ 97 %	22,5	1—3	— 25,8	*Hesse*, L. A. 176, 125.
„	„ 80 „	22,5	2—3	— 26,5	
Na-Salz	Wasser	22,5	2	— 19,36	
Hyposantoninsäure . . .	—	—	—	— 4,62	*Gucci* u. *Grassi-Cristaldi*, Gazz. chim. 22, 1.
Dihydrosantinsäure . .	—	—	—	+ 62,07	
Santinsäure	—	—	—	+ 64,37	
Santoninaminsulfat . .	—	—	—	— 103,67	
Santoninaminchlorhydrat	—	—	—	— 136,83	

Ueber die specifische Drehung $[\alpha]_D$ einiger Körper der Santoningruppe für Licht verschiedener Wellenlänge finden sich folgende Angaben von *Nasini* (R. Accad. dei Lincei [3] 13, 1882):

Spectrallinie	Wellenlänge	Santonin		Metasantonin	Santonid		Parasantonid	Santonsäure
		Chloroform $q = 75$ bis 96,5 $t = 20^0$	Alkohol $c = 1,782$ $t = 20^0$	Chloroform $c = 2,206$ $t = 20^0$	Alkohol $c = 4,046$ $t = 20^0$	Chlorof. $c = 3$ bis 30 $t = 20^0$	Chlorof. $c = 3$ bis 50 $t = 20^0$	Chlorof. $c = 27,192$ $t = 20^0$
B	686,7	— 140,1 + 0,2085 q	— 110,4	+ 92	+ 442	+ 484	+ 580,5	— 49
C	656,2	— 149,3 + 0,1555 „	— 118,8	+ 104	+ 504	+ 549	+ 655,6	— 57
D	589,2	— 202,7 + 0,3086 „	— 161,0	+ 124	+ 693	+ 754	+ 891,7	— 74
E	526,9	— 285,6 + 0,5820 „	— 222,6	+ 167	+ 991	+ 1088	+ 1264	— 105
b_1	518,3	— 302,38 + 0,6557 „	— 237,1	+ 182	+ 1053	+ 1148	+ 1334	— 112
F	486,1	— 365,55 + 0,8284 „	— 261,7	+ 217	+ 1323	+ 1444	+ 1666	— 137
e	438,3	— 534,98 + 1,5240 „	— 380,0	+ 257	+ 2011	+ 2201	+ 2510	— 197
g	422,6	—	—	—	+ 2381	+ 2610	+ 2963	— 230

Andreocci (Atti R. Accad. d. Lincei [5] 4, 164) giebt an:

d-Disantonige Säure	$[\alpha]_D$	= + 85,9°
l- „ „	„	= — 85,8
d-Santonige „	„	= + 74,6
l- „ „	„	= — 74,3
Desmotropodisantonige Säure . . .	„	= — 64,5
Desmotroposantonige „ . . .	„	= — 53,3.

Andere Pflanzenstoffe.

Asebotoxin (Andromedotoxin), $C_{31}H_{51}O_{10}$.

Wasser . . . $c = 2,8$, $[\alpha]_D^{12} = -\ 9,7^0$.
Chloroform . $c = 0,41$, „ $= +10,1$.
} (*Zaayer*, Rec. trav. ch. 5, 313.)

Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$.

Alkohol $p = 3,125$, $[\alpha]_j = -28,1^0$.

(*Bouchardat* u. *Boudet*, J. pharm. chim. [3] **23**, 288.)

Echicerin, $C_{30}H_{48}O_2$.

Aether $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +63,75^0$

Chloroform . . . „ $= 2$, „ $= +65,75$.

(*Jobst* u. *Hesse*, L. A. **178**, 49.)

Echitin, $C_{32}H_{52}O_2$.

Aether $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +72,5^0$

Chloroform . . . „ $= 2$, „ $= +75,3$.

(*Jobst* u. *Hesse*, l. c.)

Echiteïn, $C_{42}H_{70}O$.

Aether $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +88^0$

Chloroform . . . „ $= 2$, „ $= +85,5$.

(*Jobst* u. *Hesse*, l. c.)

Echiretin, $C_{35}H_{56}O_2$.

Aether $c = 2$, $[\alpha]_D^{15} = +54,8^0$.

(*Jobst* u. *Hesse*, l. c.)

Euphorbon, $C_{15}H_{24}O$.

Aether $c = 4$, $[\alpha]_D^{15} = +11,7^0$

Chloroform . . . „ $= 4$, „ $= +18,8$.

(*Hesse*, L. A. **192**, 195.)

Antiaronsäure, $C_6H_{10}O_5$ (aus *Antiaris toxicaria*).

Wasser $[\alpha]_D = -30^0$.

(*Kiliani*, Arch. der Pharm. **234**, 438.)

Lupeol, $C_{26}H_{42}O$?

Aether $c = 9,97$, $[\alpha]_D = +27^0$.

(*Likiernik*, Z. physiol. Ch. **15**, 415.)

Phasol, $C_{15}H_{24}O$.

Chloroform . . . $p = 4$, $[\alpha]_D = +30,6^0$.

(*Likiernik*, Z. physiol. Ch. **15**, 430.)

α-Lactacerol, $C_{18}H_{30}O$.

Chloroform . . . $p = 2,372$, $[\alpha]_D^{15} = +76,2^0$.

β-Lactacerol, $C_{18}H_{30}O$.

Chloroform . . . $p = 4$, $[\alpha]_D^{15} = +38,2^0$.

(*Hesse*, L. A. **234**, 248.)

Quebrachol, $C_{20}H_{34}O$.

Chloroform . . . $p = 4$, $[\alpha]_D^{15} = -29,3^0$.

(*Hesse*, L. A. **211**, 272.)

Cupreol, $C_{20}H_{34}O$.

Chloroform . . . $p = 3,156$, $[\alpha]_D^{15} = -37,5^0$.

(*Hesse*, L. A. **228**, 291.)

Cinchol, $C_{20}H_{34}O$.

Chloroform . . . $p = 6$, $[\alpha]_D^{15} = -34,6^0$.

(*Hesse*, L. A. **228**, 294.)

29. Gallenstoffe.

Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$(?) (Schmelzp. 145°) und $C_{26}H_{44}O + H_2O$.

Wasserfrei. Aether . . $c = 2$, $[\alpha]_D = -31{,}12°$

„ Chloroform $\begin{cases} c = 2 \quad 5 \quad 8 \\ [\alpha]_D^{15} = -37{,}02, \; -37{,}81, \; -38{,}63° \end{cases}$

„ woraus . . $[\alpha]_D^{15} = -36{,}61 - 0{,}249\,c$.

(*Hesse*, L. A. **192**, 178.)

Lösungen der wasserfreien Substanz in Aether ($c = 7{,}941$) und Steinöl ($c = 10$) gaben übereinstimmend folgende Zahlen:

Lichtart	*B*	*C*	*D*	*E*	b_2	*F*	*G*
$[\alpha] =$	−20,63	−25,54	−31,59	−39,91	−41,92	−48,65	−62,37

(*Lindenmeyer*, J. pr. Ch. [1] **90**, 323.)

Oelsäure-Cholesterinester, $C_{26}H_{43}O.(C_{18}H_{33}O)$. Aus Hundeserum. Schmelzp. 41 bis 45°.

Gleiche Theile Alkohol + Chloroform } $c = 7{,}94$, $[\alpha]_D = -18{,}80°$.

(*Hürthle*, Z. physiolog. Ch. **21**, 337.)

Phytosterin, $C_{26}H_{44}O$. Schmelzp. 132 bis 133°.

Chloroform $p = 1{,}636$, $[\alpha]_D^{15} = -34{,}2°$.

(*Hesse*, L. A. **192**, 177.)

Paraphytosterin, $C_{24}H_{40}O$.

Chloroform $c = 3{,}45$, $[\alpha]_D = -44{,}1°$.

(*Likiernik*, Z. physiol. Ch. **15**, 430.)

Isocholesterin, $C_{26}H_{44}O$. Schmelzp. 138 bis 138,5°.

Aether $c = 7{,}344$, $[\alpha]_D = +60°$.

(*Schulze*, B. **12**, 149.)

„ „ $= 6{,}435$, „ $= +59{,}1°$.

(*Schulze, Barbieri*, J. pr. Ch. [2] **25**, 170.)

Paracholesterin, $C_{26}H_{44}O$. Schmelzp. 134 bis 134,5°.

Chloroform $p = 2{,}7$, $d = 1{,}4717$, $[\alpha]_D^{20} = -28{,}88°$.

(*Reinke, Rodewald*, L. A. **207**, 229.)

Caulosterin, $C_{26}H_{44}O$. Schmelzp. 158 bis 159°.

Chloroform $c = 5{,}0905$, $[\alpha]_D = -49{,}6°$.

(*Schulze, Barbieri*, J. pr. Ch. [2] **25**, 166.)

Ergosterin, $C_{26}H_{40}O$.

Chloroform $c = 3{,}33$, $[\alpha]_D = -114°$.

(*Tanret*, Ann. chim. phys. [6] **20**, 289.)

Koprosterin, $C_{25}H_{44}O$. Aus menschl. Fäces. Schmelzp. 95 bis 96°.
Aether $c = 13,2$ (1,581 g Subst. in 12 ccm Aether), $[\alpha]_D = +24°$.
(*Bondzyński* u. *Humnicki*, Z. physiol. Ch. 22, 396; *Bondzyński*, B. 29, 476.)

Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$.

Alkohol, $c = 9,504$. Drehung unabhängig von der Concentration.

Lichtart	C	D	E	b_2	F	G
$[\alpha] =$	+ 21,6	+ 29,0	+ 37,9	+ 40,0	+ 48,7	+ 56,8

(*Hoppe-Seyler*, J. pr. Ch. [1] 89, 261.)

Natriumsalz, $Na.C_{26}H_{42}NO_6$.

Alkohol $c = 20,143$, $[\alpha]_D = +25,7°$
Wasser „ $= 24,928$, „ $= +20,8$.

(*Hoppe-Seyler*, J. pr. Ch. [1] 89, 261.)

Die Concentration ist ohne Einfluss.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$.

Natriumsalz, $Na.C_{26}H_{44}NSO_7$.

Alkohol . . . $c = 9,898$, $[\alpha]_D = +24,5°$, $[\alpha]_F = +39,0°$
Wasser . . . „ $= 8,856$, „ $= +21,5$, „ $= +34,0$.

(*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 263.)

Die Concentration ist ohne Einfluss.

Cholalsäure, $C_{24}H_{40}O_5$ $(+H_2O)$ und $(+2^1/_2H_2O)$

a) Wasserfreie Cholalsäure.

Aus Rindsgalle: Alkohol $c = 3,338$, $[\alpha]_D = +50,2°$
„ Hundefäces: „ „ $= 2,942$, „ $= +47,6$.

(*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 266.)

b) Cholalsäure mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

	c wasserfrei	$[\alpha]_D$ wasserfrei	$[\alpha]_D$ wasserhaltig
Lösungen in Alkohol	6,070	+ 35,4°	+ 31,9°
	4,433	+ 34,8	+ 31,4
	2,707	+ 35,2	+ 31,7
	2,659	+ 33,9	+ 30,4
	2,030	+ 34,5	+ 31,1
	1,804	+ 34,2	+ 30,8

(*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 267.)

Cholalsäure mit $2^1/_2H_2O$. Alkohol, $c = 2,962$ (2,659 wasserfrei):

Linie		B	C	D	E	b_2	F	G	H
$[\alpha]$	f. wasserhalt. Substanz	+ 25,3	+ 27,0	+ 30,4	+ 40,1	+ 42,2	+ 47,3	+ 60,8	+ 70,1°
$[\alpha]$	f. wasserfreie Substanz	+ 28,2	+ 30,1	+ 33,9	+ 44,7	+ 47,0	+ 52,7	+ 67,7	+ 78,0°

(*Hoppe-Seyler*, J. pr. Ch. [1] 89, 267.]

c) Cholalsäure-Alkoholat, $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5OH$.

Lösung in Alkohol von 97 Vol.-Proc.:

p mit Krystall-alkohol	p reine Säure	$d^t_{t'}$	t	t'	$[\alpha]^{t''}_D$ mit Krystall-alkohol	$[\alpha]^{t''}_D$ reine Säure	t''
1,9207	1,7262	0,81518	16,4	15	+ 31,30°	+ 34,83°	16,2
1,3340	1,1989	0,81050	23,4	23,4	+ 31,12	+ 34,63	23
1,1525	1,0358	0,81006	20,4	20,4	+ 31,30	+ 34,83	21
2,9204	2,6246	0,81493	21,1	21,1	+ 31,72	+ 35,29	21,2
0,9559	0,8591	0,81502	14,2	15	+ 32,02	+ 35,63	12,2
0,4794	0,4309	0,81260	13,4	15	+ 31,85	+ 35,44	14

(*Vahlen*, Z. physiol. Ch. **21**, 253.)

Kaliumsalz, $K.C_{24}H_{39}O_5$.

a) Wässerige Lösungen.

$c =$ 6,004, $[\alpha]_D = +28,2^0$
„ = 7,000, „ $= +27,5$
„ = 12,562, „ $= +25,9$
„ = 16,749, „ $= +24,6$
„ = 22,332, „ $= +24,1$
„ = 29,775, „ $= +24,9$
(*Hoppe-Seyler*, J. pr. Ch. [1] **89**, 270.)

p	dt	t	$[\alpha]^t_D$
1,0433	1,0020	15	+ 29,10°
„	0,9993	30	+ 30,79
3,4940	1,00975	5	+ 27,23
„	1,00923	20	+ 26,89
5,4570	1,01498	11	+ 27,69
„	1,00695	40	+ 27,06
6,6825	1,01843	24	+ 26,51

(*Vahlen*, Z. physiol. Ch. **21**, 253.)

b) Alkoholische Lösungen.

$p = 2,1178$, $d^{25} = 0,81027$, $[\alpha]^{25}_D = +31,60^0$
„ = „ $d^{17} = 0,81875$, $[\alpha]^{17}_D = +31,27$
(*Vahlen*, l. c.)

$c = 4,22$:

Lichtart	C	D	E	b	F
$[\alpha] =$	+ 23,7	+ 30,8	+ 38,5	+ 40,9	+ 47,5°

(*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 269.)

Natriumsalz, $Na . C_{24}H_{39}O_5$.

a) Wässerige Lösungen.

$c = 19,049$:

Lichtart	B	C	D	E	b	F
$[\alpha] =$	+ 19,7	+ 21,0	+ 26,0	+ 33,1	+ 34,0	+ 42,0°

(*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 271.)

p	d^t	t	$[\alpha]_D^t$
7,5888	1,01969	22,5°	+ 27,46°
4,9450	1,01298	24	+ 28,19
4,0419	1,00826	20	+ 27,65
2,2920	1,00595	23	+ 30,61

(*Vahlen*, l. c.)

Hiernach scheint bei Verminderung der Concentration sich die specifische Rotation zu erhöhen.

b) Alkoholische Lösung.

$c = 2,230$, $[\alpha]_D = + 31,4°$. (*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 271.)

Cholalsäure-Methylester, $CH_3 . C_{24}H_{39}O_5$. Krystalle.

Alkohol $c = 4,59$, $[\alpha]_D = + 31,9°$.

Cholalsäure-Aethylester, $C_2H_5 . C_{24}H_{39}O_5$. Krystalle.

Alkohol $c = 18,479$:

Lichtart	B	D	E	b
$[\alpha] =$	+ 25,4	+ 32,4	+ 40,5	+ 42,3°

(*Hoppe-Seyler*, l. c., S. 272.)

Choleïnsäure, $C_{24}H_{40}O_4$ (?). — $C_{25}H_{42}O_4$.

Alkohol:

p	d^t	t	$[\alpha]_D^t$
2,469	0,8110	24°	+ 48,87°
1,786	0,8105	22	+ 49,52
0,862	0,8061	24	+ 48,60
0,694	0,8090	21	+ 52,49

(*Vahlen*, l. c.)

Cholansäure, $C_{25}H_{38}O_7 + {}^1/_4 H_2O$.

Baryumsalz, $Ba_3C_{25}H_{35}O_7 + {}^1/_4 H_2O$ (?).

Wasser . . . $p = 3{,}638$, $d = 1{,}017$, $[\alpha]_D = +49{,}37^0$.

(*Latschinoff*, B. 19, 475.)

Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$.

Alkohol, $p = 1{,}968$, $d^{23,4} = 0{,}81142$, $[\alpha]_D^{23,4} = +49{,}86^0$. (*Vahlen*, l. c.)

Lithofellinsäure, $C_{20}H_{36}O_4$. Schmelzp. 205⁰.

Alkohol . . . $[\alpha]_D = +13{,}76^0$.

(*Roster*, Gazz. chim. 9, 364; *Hoppe-Seyler* und *Thierfelder*, Handb. d. phys. u. path.-chem. Analyse, 6. Aufl., S. 209.)

30. Leimsubstanzen.

α-Glutin (gewöhnliches Glutin, Gelatine).

Wasser $c = 6{,}12$	$t = 24$ bis 25^0,	$[\alpha]_D = -130{,}0^0$
	$t = 35$ „ 40,	„ $= -123{,}0$
„ „ $= 3{,}06$	$t = 24$ „ 25,	„ $= -130{,}5$
	$t = 35$,	„ $= -125{,}0$.

Die Drehung nimmt demnach mit steigender Temperatur ab; dagegen scheint sie von der Concentration nicht wesentlich beeinflusst zu werden.

Die Wirkung von Alkalien und Säuren ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

Glutinlösung von $c = 3{,}06$:

mit dem gleichen Vol. Ammoniak	versetzt	$[\alpha]_D = -130{,}5^0$
„ einigen Tropfen Natronlauge	„	„ $= -130{,}5$
„ dem gleich. Vol. „	„	„ $= -112{,}5$
„ „ „ „ Essigsäure	„	„ $= -114{,}0$.

(*de Bary*, Hoppe-Seyler's med.-chem. Untersuch. 1, 71.)

Die specifische Drehung der wässerigen Glutinlösung vermindert sich bei längerem Kochen. (*Nasse*, Maly's Jahresber. f. Thierchemie 1889, S. 29.)

β-Glutin. Erhalten durch mehrtägiges Erhitzen von 1 Thl. Gelatine mit 2 bis 3 Thln. Wasser in einer Druckflasche auf 100⁰, bis die Flüssigkeit in der Kälte nicht mehr gelatinirt. [*Framm*, Arch. f. d. ges. Physiol. 68, 144 (1897).]

Die Präparate zeigten in Folge ungleichförmiger Beschaffenheit Abweichungen im Drehungsvermögen:

Präparat mit 1,40 Proc. Asche.	Wasser, $c = 5$,	$[\alpha]_D^{15,5} = -130{,}6^0$
„ „ 1,96 „ „	„ „ $= 5$,	$[\alpha]_D^{17} = -125{,}8$.

Multirotation liess sich nicht erkennen.

Ueber die Veränderlichkeit der specifischen Drehung wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Die Drehung wässeriger Lösungen nimmt mit steigender Verdünnung ab:

c =	5	4	3	2	1
$[\alpha]_D^{16}$ =	— 120,7	— 118,1	— 117,5	— 114,0	— 113,7°.

2. Zusatz von Methyl- und Aethylalkohol in geringer Menge, so dass keine Fällung des Glutins entsteht, vermindert die Drehung.

3. Alkalichloride (besonders KJ), sowie Alkalinitrate bringen eine Abnahme der Rotation hervor, welche unabhängig ist von Zeit und Temperatur. Eine chemische Veränderung des Glutins tritt dabei nicht ein. — Alkalisulfate zeigen keine Wirkung.

4. Säuren vermindern die Drehung, und zwar um so mehr, je grösser ihre Menge und je höher die Temperatur ist. Die Stärke der Wirkung geschieht in der Reihenfolge: HCl, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, H_3PO_4. Mit der Zeit nimmt die Aenderung nicht zu. Durch Neutralisation der Säure stellt sich der ursprüngliche Drehungswerth nicht wieder ein.

5. Alkalien und Ammoniak (letzteres nur im concentrirten Zustande) vermindern die Drehung. Die Abnahme nimmt mit der Zeit zu, und wird durch Neutralisation des Alkalis nicht wieder aufgehoben; es tritt also eine chemische Aenderung des Glutins ein. (*Framm*, a. a. O.)

Chondrin. $c = 0{,}957$:

Wasser mit einigen Tropfen Natronlauge	$[\alpha]_j$ = — 213,5°
Diese Flüssigkeit mit dem gleich. Vol. Natronlauge versetzt	„ = — 552,0
Letztere „ „ „ „ „ Wasser „	„ = — 281,0.

(*de Bary*, Hoppe-Seyler's med.-chem. Untersuch. **1**, 71.)

31. Proteïnstoffe.

Serumalbumin.

1. Neutrale wässerige Lösung $[\alpha]_D$ = — 56°
Wässerige Lösung mit Kochsalz gesättigt „ = — 64
„ „ „ Zusatz von Essigsäure . . „ = — 71
„ „ „ concentrirter Salzsäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages versetzt „ = — 78,7.
(*Hoppe-Seyler*, Z. f. Ch. u. Pharm. v. Erlenmeyer 1864, S. 737.)

2. $[\alpha]_D$ = — 62,6 bis — 64,6°. (*Starke*, Jahresber. für Thierchemie 1881, S. 18.)

3. Serumalbuminkrystalle:
Dritte Krystallisation . . . p = 2,07, $[\alpha]_D$ = — 62,6°
Noch weiter gereinigt . . . „ = 2,345, „ = — 60,1.
(*Sebalien*, Z. physiolog. Ch. **9**, 439.)

4. Serumalbuminkrystalle:
Wasser p = 3,92, $[\alpha]_D$ = — 61,2°
„ „ = 3,2, „ = — 61
Dritte Krystallisation „ = — 64.
(*Michel*, Verh. d. physik.-med. Ges. zu Würzburg **29**, Nr. 3.)

Lactalbumin.

	Wasser, $p = 2{,}20$, $[\alpha]_D = -36{,}6^0$
	„ „ $= 3{,}32$, „ $= -36{,}4$
	„ „ $= 4{,}23$, „ $= -37{,}0$
Andere Darstellung:	„ „ $= 3{,}12$, „ $= -38{,}0$.

(*Sebalien*, Z. physiolog. Ch. **9**, 457, 459.)

Eieralbumin.

1. Wässerige Lösung:

Unabhängig von der Concentration . . $[\alpha]_D = -35{,}5^0$
Unter Zusatz von Salzsäure „ $= -37{,}7$.

(*Hoppe-Seyler*, Z. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 737.)

2. Verdünnte Salzsäure:

$[\alpha]_D = -37{,}8^0$. (*Starke*, J. f. Thierchem. 1881, S. 18.)

3. Hühnereiweiss, fractionirt nach seiner Löslichkeit in Ammoniumsulfatlösungen, gab:

Fraction 1	löslich in concentr. Salzlösung,	3,75 proc.	Albumin	$[\alpha]_D = -42{,}90^0$
„ 2	„ „ halbgesättigt. „	8,59 „	„	„ $= -34{,}30$
„ 3	„ „ verdünnter „	6,48 „	„	„ $= -25{,}13$.

(*Bondzyński* u. *Zoja*, Z. physiolog. Ch. **19**, 11.)

4. Aschefreies Eieralbumin, Weizenalbumin und Erbsenalbumin, dargestellt nach dem Verfahren von *Harnack* (B. **22**, 3046; **23**, 3745; **25**, 204). Die specifischen Drehungen beziehen sich auf $[\alpha]_D$:

Aschefreies Eiweiss aus:		In 100 ccm Lösung g	In saurer Lösung: Nicht dialysirt	In saurer Lösung: Dialysirt bis zur Trübung und mit HCl aufgehellt	In alkalischer Lösung (Die saure Lösung wurde mit NaOH versetzt): bis zum Klarwerden	bis zur Röthung v. Phenolphtaleïn	unter fernerem Zusatz von 5 ccm conc. NaCl-Lösung
	Präp.						
Eiern	*A*	0,1365	—	$-54{,}6^0$	$-69{,}9^0$	$-77{,}5^0$	$-97{,}6^0$
	B	0,326	$-57{,}0^0$	—	—	—	—
	„	0,265	—	$-46{,}2$	$-66{,}8$	$-52{,}5$	$-55{,}9$
Weizen	*A*	0,287	—	$-88{,}7$	$-99{,}3$	—	—
	B	0,188	$-93{,}0$	—	—	—	—
	„	0,102	—	$-72{,}6$	—	$-54{,}6$	$-31{,}0$
Erbsen . .		0,534	—	$-83{,}7$	—	$-62{,}0$	$-60{,}2$

(*Bülow*, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. **58**, 219.)

Albumosen. (Propeptone.)

Protoalbumose:

Präp.	Gelöst in Salzsäure von 0,04 bis 0,08 Proc.		Gelöst in Natriumcarbonatlösung von 0,12 Proc.		
A	c^* = 1,588	$[\alpha]_D$ = — 72,6°	c^* = 2,198	t = 20°	$[\alpha]_D$ = — 81,2°
B	„ = 2,277	„ = — 79,1	„ = 2,223	„ = 21	„ = — 70,6
C	„ = 1,925	„ = — 77,9	„ = 1,873	„ = 23,5	„ = — 80,1
„	—	—	„ = 2,361	„ = 22,5	„ = — 79,2
D	„ = 1,366	„ = — 73,2	—	—	—
E	„ = 1,681	„ = — 71,4	„ = 1,904	„ = 24,5	„ = — 76,3
„	—	—	„ = 2,494	„ = 24,5	„ = — 75,3

* *c* aschefrei.

Deuteroalbumose:

Salzsäure	von 0,06 Proc. HCl		c^* = 1,680	$[\alpha]_D$ = — 74,4°
„	„ 0,04 „ „		„ = 1,517	„ = — 79,1
Sodalösung	„ 0,12 „ Na_2CO_3	Präp. *A*	„ = 2,537	„ = — 74,3 (77,6)
„	„ 0,12 „ „	„ *B*	„ = 1,765	„ = — 75,3
Kochsalzlösung	„ 0,5 „ NaCl	„ *A*	„ = 1,287	„ = — 77,7 (77,0)
„	„ 0,5 „ „	„ *B*	„ = 1,916	„ = — 72,0

* *c* aschefrei.

Heteroalbumose:

Salzsäure von 0,07 Proc. HCl . . c = 1,748 $[\alpha]_D$ = — 68,65°

Sodalösung „ = 1,584 „ = — 60,6.

[*Kühne* u. *Chittenden*, Z. f. Biologie von Kühne u. Voit. **20** (N. F. 2), 25 bis 48.]

Fibrinogen.

1. Gelöst in 2- bis 3proc. Kochsalzlösung:

		NaCl + Asche	
Aus Rinderblut . . .	c = 0,426	1,362 Proc.	$[\alpha]_D$ = — 35,2°
	„ = 0,414	1,752 „	„ = — 36,2
	„ = 0,318	1,415 „	„ = — 36,5
	„ = 0,263	1,819 „	„ = — 37,7
		Mittel	„ = — 36,8
Aus Pferdeblut . . .	„ = 0,808	3,744 Proc.	„ = — 50,5

(*Cramer*, Z. physiolog. Ch. **23**, 83.)

Lösungen mit mehr als 0,5 Proc. Fibrinogen sind wegen beträchtlicher Opalescenz nicht mehr polarisirbar.

2. Gelöst in Kochsalzlösung:

		NaCl + Asche	
Aus Pferdeblut . . .	c = 0,205	1,045 Proc.	$[\alpha]_D$ = — 50,6°
	„ = 0,289	1,141 „	„ = — 51,5
	„ = 0,532	2,251 „	„ = — 53,9
	„ = 0,291	2,409 „	„ = — 54,1
		Mittel	„ = — 52,5

(*Mittelbach*, Z. physiolog. Ch. **19**, 289.)

3. Gelöst in 0,1 proc. Lösung von Natriumcarbonat:

	Na_2CO_3 + Asche	
c = 0,481	1,788 Proc.	$[\alpha]_D$ = — 46,7°
„ = 0,225	1,341 „	„ = — 44,5
„ = 0,400	1,611 „	„ = — 45,7
„ = 0,592	2,284 „	„ = — 45,1

(*Cramer*, Z. physiolog. Ch. **23**, 86.)

Serumglobulin.

Kochsalzlösung . . . $[\alpha]_D$ = — 47,8°. (*Frédericq*, Arch. de Biolog. **1**, 17.)

Krystallin.

Aus der Krystalllinse:

α-Krystallin:	Wasser, p = 3,29,	$[\alpha]_D$ = — 46,9°	
β-Krystallin:	„ „ = 3,12,	„ = — 43,3	
„	„ „ = 1,80,	„ = — 43,1.	

(*Mörner*, Z. physiolog. Ch. **18**, 91, 99.)

Albumoid aus der Krystalllinse:

Wasser	p = 2,33,	$[\alpha]_D$ = — 50,9°
„	„ = 2,51,	„ = — 52,2.

(*Mörner*, Z. physiolog. Ch. **18**, 77, 88.)

Vitellin:

$[\alpha]_D$ = — 43,6°
„ = — 43,35 } (*Chittenden* u. *Mendel*, Jahresber. f. Thierchemie von Maly 1895, S. 29, 33.)

Syntonin.

Aus dem Myosin der Muskeln durch Lösen in sehr verdünnter Salzsäure oder durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Eiweissstoffe. Lösung in sehr verdünnter Salzsäure:

$[\alpha]_D$ = — 72°. (Unabhängig von der Concentration.)

Fast genau dieselbe Drehung in schwach alkalischer Lösung. Durch Erhitzen der salzsauren Lösung in verschlossenen Gefässen bis gegen 100° erhöht sich die Drehung auf:

$[\alpha]_D$ = — 84,8°. (*Hoppe-Seyler*, Z. f. Chem. u. Pharm. von Erlenmeyer 1864, S. 742.)

Albuminate.

Durch Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Eiweissstoffe. Als Maximum wurde beobachtet bei:

Albuminat aus Serumalbumin	$[\alpha]_D$ = — 86°
„ „ ungeronnenem Eieralbumin	„ = — 47
„ „ coagulirtem „	„ = — 58,5
„ „ Caseïn (Lösung in starker Kalilauge) (Drehung veränderlich nach der Menge und Stärke der Lauge)	„ = — 91.

(*Hoppe-Seyler*, Z. f. Chem. u. Pharm. von Erlenmeyer 1864, S. 757.)

Caseïn.

In Magnesiumsulfatlösung $[\alpha]_D = -80^0$

In Wasser, welches 4 ccm rauchende Salzsäure pro Liter enthält . „ $= -87$

In möglichst wenig Natronlauge gelöst „ $= -76$.

(*Hoppe-Seyler*, l. c.)

In wässeriger, möglichst concentrirter Lösung $[\alpha]_j = -117{,}7^0$.

(*Béchamp*, Bll. [3] **11**, 152.)

Hemielastin.

Wasser $p = 2{,}509$, $[\alpha]_D = -92{,}7^0$ (annähernd).

(*Horbaczewski*, Z. physiolog. Ch. **6**, 337, 343.)

Elastinpepton:

Wasser $p = 6{,}14$, $[\alpha]_D = -87{,}9^0$. (*Horbaczewski*, l. c.)

SACHREGISTER.

A.

Active Körper, Bildung in der Pflanzen- und Thierzelle 116.
— —, Entstehung aus activem Material 112.
— —, Entstehung aus inactivem Material 110.
— Salze, Unabhängigkeit der Drehung von der Natur der Metalle 192.
— Substanzen, Anzahl derselben 35.
— —, Uebersicht derselben 17—34.
Aethylendiaminsulfat, Krystalldrehung 11.
Analysator 279.
Antipoden, gegenseitige Umwandlung 118.
—, physikalische Eigenschaften 58.
—, physiologische Unterschiede 63.
—, Pyroelektricität derselben 59.
—, Verschiedenheiten im Geschmack 67.
—, „ in der Giftigkeit 66.
—, verschiedene Löslichkeit der Verbindungen derselben mit activen Substanzen 60.
—, verschiedene Wirkung der Pilze auf dieselben 63, 64.
Arons-Lummer'sche Quecksilberlampe 390.
Asparagin, verschiedener Geschmack der Antipoden 67.
Aspergillus glaucus 104.
Asymmetrie, moleculare 42.
Auer'sches Gasglühlicht 355.
Ausführung der Beobachtungen mit dem Polarisationsapparat 291.

B.

Bacterium termo 106.
Beleuchtungslampen für weisses Licht 353.
Benzil, Krystalldrehung 11.
Bestimmung, polarimetrische, von Campher 452.
—, —, der China-Alkaloide 454.
Bestimmung, polarimetrische, von Cocaïn 456.
—, —, „ Galactose 451.
—, —, „ Glucose 446.
—, —, „ — im Harn 449.
—, —, „ Maltose 450.
—, —, „ Milchzucker 444.
—, —, „ — in der Milch 445.
—, —, „ Nicotin 458.
—, —, „ Rohrzucker mit Kreisapparaten 419.
—, —, „ — mit Saccharimetern 422.
Biot'sche Formeln für die wahre specifische Drehung gelöster Körper 148.
— Gesetz 145.
Biot(Mitscherlich)'scher Polarisationsapparat 292.
Birotation, siehe Multirotation 230.
Bleidithionat, Krystalldrehung 11.
Borax, Einwirkung auf die Körper der Mannitgruppe 226.
—, — „ Rohrzucker 225.
Brix'sche Saccharometergrade 430.
Broch'sches Verfahren zur Bestimmung der Rotationsdispersion 378.

C.

Campher (Laurineen-), Drehung der Dämpfe 36.
—, — „ Krystalle 14.
Circulare Doppelbrechung in Flüssigkeiten 39.
— — „ Quarz 37.
Circularpolarisation, Name 6.
Concentration, Bestimmung der 413.
Concentrationsänderung der Lösungen beim Filtriren 404.
Configurationsinactive Modificationen 120.
Controlbeobachtungsröhre von Schmidt-Haensch 398.
Cornu'scher Polarisator 308.

D.

Deckplatten der Röhren 394.
Diacetylphenolphtaleïn, Krystalldrehung 11.

Dichte des Wassers 411.
Dispersionsformeln von Boltzmann und Lommel 126.
Dissociation, elektrolytische, und Drehung 191.
—, hydrolytische 197.
— von Salzen mit activem Anion und Kathion 199.
Doppelbrechung in Kalkspath 276.
—, circulare, in Quarz 37.
Drehung der Polarisationsebene 275.
Drehung, moleculare 5, 37.
—, —, Beziehungen zur chemischen Constitution 252.
—, —, homologer Substanzen 259.
—, —, Einfluss der Bindung der Kohlenstoffatome 262.
Drehung, specifische, Abhängigkeit von der Concentration der Lösungen 146.
—, —, „ von der Natur des Lösungsmittels 182.
—, —, „ von der Temperatur 183.
—, —, Auftreten eines Minimalwerthes in verdünnten Lösungen 174.
—, —, Berechnung 3, 4, 144.
—, —, Berücksichtigung der Temperatur bei der Berechnung 397.
—, —, Beziehungen zur chemischen Constitution 252.
—, —, complicirter Systeme 210.
—, —, constante 144.
—, —, Definition 2, 143.
—, —, von Elektrolyten 191.
—, —, Einfluss von Verdünnung und Temperatur 189.
—, —, flüssiger Körper 143.
—, —, gelöster Substanzen 146.
—, —, — fester Körper 167.
—, —, geringe Aenderungen bei wechselnder Concentration 171.
—, —, von ortsisomeren Körpern 255.
—, —, „ stereoisomeren „ 258.
—, —, „ structurisomeren „ 254.
—, —, Ursachen der Veränderlichkeit 190.
—, —, in sehr verd. Lösungen 172.
—, —, wahre, gelöster Körper 148.
—, —, Zu- oder Abnahme bei steigender Verdünnung d. Lösung 179.
—, —, Zusammenstellung der Rechnungsformeln 2—6.
Drehungsrichtung, Bestimmung der 281.
—, Einfluss der Temperatur 186.
Drehungsvermögen, geschichtliche Angaben 6.
Drehungswinkel, Bestimmung des 274, 281.
— für mittlere gelbe Strahlen αj 295.

E.

Einstellungsmethoden bei den Halbschattenapparaten 305.
Elektrisches Licht, Beobachtungslampe 355.
Enantiomorphie 6.
Erdmagnetismus, Einfluss auf die Drehungsbestimmungen 326.
Erhitzungsgefässe f. Polarisationsapparate 321, 322.
Erwärmungsapparat für Flüssigkeitsröhren 397.

F.

Fehlercurve des Saccharimeters 341.
Fehlerrechnung 416.
Filtriren der Lösungen 404.
Fleischl'sches Spectropolarimeter 381.
Flüssigkeitsröhren f. Polarisationsapparate 393.
— mit Erwärmung 395.
—, Messung der Länge 399.
— nach Pellet 394.
— „ Schmidt-Haensch 398.
Flüssigkeitströge 395.
Französische Zuckerscala 333.
Fraunhofer'sche Linien 380.
Fresnel, optische Theorie der Circularpolarisation 37.
Fric̆'sches Saccharimeter 353

G.

Genauigkeitsunterschiede zwischen den Apparaten v. Laurent u. Lippich 313.
Glan(-Thompson)'sches Prisma 278.
Glan'sches Spectrosaccharimeter 385.
Glimmercombinationen, active 38.
Glucoside, verschiedene Wirkung der Enzyme auf dieselben 65.
Guanidincarbonat, Krystalldrehung 11.
Guye'sche Hypothese 268.

H.

Halbprisma f. d. Lippich'schen Apparat 314.
Halbrotation 230.
Halbschatten 301.
Halbschattenapparate, Einfluss d. Lichtquelle 302.
—, Empfindlichkeit der 304.
— nach Heele 312.
— „ Laurent 308.
— „ —, Genauigkeit ders. 311, 314.
— „ —, Princip derselben 309.
— „ Lippich 314, 317.
— „ Lummer 327.
—, Methoden der Einstellung 305.
—, Princip derselben 300.
Halbschattensaccharimeter nach Schmidt-Haensch 348.

Hartnack-Pratzmowski'sches Prisma 277.
Heele'scher Halbschattenapparat 312.
Hefearten 104, 105.
Hemiëdrie, nicht überdeckbare 41.
Hinks'sche Lampe für Petroleum 354.
Hundertpunkt des Saccharimeters 336.
Hydrate, Verbindungen activer Körper mit dem Lösungsmittel 207.
Hydrolyse, Einfluss auf die Drehung 209.

J.

Jellett'scher Polarisator 307.
Inactive Körper, Einfluss auf die Drehung activer 216.
Intensivnatronbrenner 359.
Isomere active, gegenseitige Umwandlung 119.

K.

Kaliumdithionat, Krystalldrehung 11.
— -lithiumsulfat, Krystalldrehung 11.
— -sulfat-Lithiumchromat, Krystalldrehung 11.
Kalklicht 355.
Kalkspathprismen 276.
Klärung der Zuckerlösungen 424.
Kohlenstoffatom, asymmetrisches 44.
Krystalle, active, des hexagonalen Systems 8.
—, —, „ regulären Systems 8.
—, —, „ tetragonalen Systems 9.
—, rechts- und linksdrehende Individuen 9.
Krystalldrehung u. Flüssigkeitsdrehung, Unterschiede 35.
Krystalle, Drehung der Mischkrystalle 10.
— — im gepulverten Zustande 10.
—, Verzeichniss der activen 11.
—, welche auch im geschmolzenen oder gelösten Zustande drehen 12.
Krystallform u. Drehung, Beziehungen beider 6.
Krystallgruppen, Auftreten gewendeter Formen in denselben 7.
Krystallmolecüle in Lösungen 205.
Künstliche Darstellung activer Verbindungen 110.

L.

Längenveränderung der Röhren 401.
Landolt'sche Methode zur Best. der Rotationsdispersion 387.
— Natriumlampe 357.
— Polarisationsapparat 320.
— Strahlenfilter 387.
Lang'sche Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion 381.
Laurent'scher Halbschattenapparat 308.
Lichtfilter, siehe Strahlenfilter.
Licht, gewöhnl. u. polarisirtes 274.
Lippich'scher Apparat mit dreitheiligem Gesichtsfelde 317.
— Halbschattenapparat mit zweitheiligem Gesichtsfelde 314.
— Methode zur Best. der Rotationsdispersion 383.
— Natriumlichtfilter 359.
Lösungen, Herstellung derselben durch Abwägen 403.
—, „ „ im Messkölbchen 414.
Lommel'sche Methode zur Best. der Rotationsdispersion 385.
Lummer'scher Contrastpolarisator 319.
— Halbschattenapparat 327.

M.

Maticocampher, Drehung im geschmolzenen und gelösten Zustande 12.
—, „ der Krystalle 12.
Mehrdrehung 230.
Messkölbchen 414.
Mikrometer 325.
Mischungen von zwei activen Substanzen und einer inactiven Flüssigkeit 214.
— „ zwei flüssigen activen Substanzen 213.
Modificationen, optische 48.
—, —, Berechnung der Anzahl derselben 49.
Mohr'sche Cubikcentimeter 335.
Molecül-Aggregate, einfache 201.
Molecüle, Aenderungen im atomistischen Gleichgewicht 210.
—, vielfach polymerisirte in Lösungen 205.
Moleculare Drehung 5, 37.
Molybdänsaure Alkalien, Einfluss auf *l*-Aepfelsäure 222.
— —, „ „ *d*-Weinsäure 220.
Mucor mucedo 101, 102, 103.
Multirotation 229, 245, 251.
— von Oxysäuren und Lactonen 245.
— „ Zuckerarten 229.
— der —, Ursache derselben 243.

N.

Natriumammoniumtartrat, enantiomorphe Formen 41.
— -bromat, Krystalldrehung 11.
— -chlorat, Krystalldrehung 11.
Natriumlampe, einfache 355.
— nach du Bois 359.
— „ Landolt 357.
— „ Přibram 357.
Natriumlicht, optischer Schwerpunkt des 362.

Natriumlicht, Reinigung des 359.
—, spectrale Reinigung des 365.
Natriumperjodat, Krystalldrehung 11.
— -sulfantimoniat, Krystalldrehung 11.
Nicol'sches Prisma 276.
Nonius 293.
Normalgewicht f. d. Saccharimeter 331.
Normalquarzplatte 333.
Normalzuckerlösung 332, 335.
Nullpunktsänderungen d. Saccharimeter 344.
Nullpunkt eines Polarisationsapparates 281.
Nullpunktsschwankungen der Polarisationsapparate 290.

O.

Optische Axe 276.
— Gleichgewichtslage 328.
— Modificationen 48.
— —, Berechn. der Anzahl ders. 49.
— —, physikalische und chemische Eigenschaften derselben 58.
Optischer Hauptschnitt 276.
— Schwerpunkt 359.
— —, Abhängigkeit von der Helligkeit 366.
— — des weissen Lichtes 375.
Oxysäuren und Lactone, Multirotation 245.
— — —, zeitlicher Verlauf des Rotationsrückganges 246.

P.

Pasteur, Zerlegung d. Natriumammoniumracemats 40.
Patchoulicampher, Drehung der Krystalle 13.
—, „ „ Lösung 14.
Pellet'sche Flüssigkeitsröhren 394.
Penicillium glaucum 103.
Peter'sches Saccharimeter 351.
Physikalische Gesetze der Circularpolarisation 125.
Pilze, Reincultur derselben 99.
Polarisationsapparat, allgemeine Form 280.
—, Aufbau des 283.
— nach Landolt 320.
— „ —, objectiver 275.
— „ Schmidt-Haensch mit Lippich'schem Polarisator 322, 324.
—, Strahlengang in demselben 285.
—, Unterschiede von den Saccharimetern 283.
Polarisationsebene 274.
—, empirische Bestimmung derselben in einem Nicol 277.
Polarisationsprismen 276.
Polarisator 279.
Polymerisation 253.
Přibram'sche Natriumlampe 357.
Procentgehalt der Lösungen, Bestimmung des 401.
Pyknometer 406.

Q.

Quarz, Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur 130.
—, Drehung f. Natriumlicht 129, 373.
—, enantiomorphe Formen 9.
—, Rotationsdispersion 11, 128.
—, Theorie der Circularpolarisation desselben 37.
Quarzkeilcompensation, einfache 328.
—, doppelte 330.
Quecksilberlampe nach Arons-Lummer 390.

R.

Raceminactive u. configurationsinactive Isomere, Unterschiede in den Eigenschaften derselben 122.
Racemisirung durch Erhitzung 81, 252
Racemisirungstemperatur 82.
Racemkörper und active Formen, Verschiedenheiten derselben in Bezug auf:
Dichte 70.
Krystallform 69.
Krystallwassergehalt 69.
Löslichkeit 71.
Schmelzpunkt 72.
—, Bildung aus den activen Formen durch Erhitzen 81.
—, Bildung aus den Antipoden 78.
—, Bildung aus rechts- und linksdrehenden Isomeren verschiedener Configuration 85.
—, Bildung bei der Umwandlung asymmetrischer Körper in asymmetrische Derivate 83.
—, Entstehung beim Ueberführen symmetrischer Körper in asymmetrische 85.
—, flüssige 75.
—, Moleculargrösse derselben 68.
—, Spaltung mittelst activer Verbindungen 89.
—, „ durch Krystallisation 86.
—, „ mit Hülfe von Pilzen 99.
—, Unterschiede derselben von den activen Modificationen 67.
Racemische Basen, Spaltung mittelst Weinsäure 96.
— Säuren, Spaltung mit Hülfe von Alkaloiden 90.
Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum 401.
Reusch'sche Glimmercombination 38.
Robiquet'scher Polaris.-Apparat 294.

Rohrlänge, Messung der 399.
Rohrzucker, Untersuchung raffinoseverdächtiger 438.
Rohzucker, siehe Rohrzucker.
Rotationsdispersion 126.
—, Bestimmung derselben nach:
Broch 378.
Landolt 387.
v. Lang 381.
Lippich 383.
Lommel 385.
Seyffart 385.
Wiedemann 380.
Rotationsdispersion flüssiger und gelöster Substanzen 132.
— von Cholalsäure 133.
— „ Cholesterin 133.
— „ Citronenöl 133.
— „ Rohrzucker 133, 134.
— „ Santonin 133, 135.
— „ Terpentinöl 133.
Rotationsdispersion von Krystallen 127.
— „ Bleidithionat 11.
— „ Kaliumdithionat 11.
— „ Natriumchlorat 11, 131.
— „ — -perjodat 11.
— „ Quarz 11, 127.
Rotationsdispersion, anomale 135.
—, —, der Aepfelsäure 137.
—, —, Lösungen von Nicotin in Aceton und Alkoholen 141.
—, —, Mischungen von Nicotin mit Eisessig 139.
—, —, von Weinsäure 135.
—, —, Erklärung derselben 141.
Rotationsrückgang, beschleunigend wirkende Stoffe 239.
—, Einfluss von Ammoniak 240.
—, „ „ Säuren 239.
—, „ „ Salzen 241, 242.
—, verzögernd wirkende Stoffe 242.
—, zeitlicher Verlauf desselben 237.
Rotation, specifische, siehe specifische Drehung.
Rotationswinkel 276.
Rothes Licht von Biot 375.
Rübensaftsaccharimeter 350.

S.

Saccharimeter, Construction dess. 328.
— von Frič 353.
— nach Peters 351.
— für Rübensäfte 350.
— nach Schmidt-Haensch 349.
— „ Soleil-Ventzke 346.
— „ —, Behandlung beim Gebrauch 423, 426, 427.
—, Unterschiede derselben von den Polarisationsapparaten 283.
—, Untersuchung von Lösungen in denselben 343.
Saccharimeterscala, Fehlerbestimmung der 340.
—, Prüfung der 337.
Saccharimetrie 419.
Savart'sches Polariskop 297.
Schmidt-Haensch'sche Beobachtungslampe für Gas 353.
— Polarisationsapparate mit Lippich'schem Polarisator 322, 324.
Schmidt-Haensch'scher Polarisator 307.
Schmidt-Haensch's doppelte Quarzkeilcompensation 330.
— Saccharimeter 349.
Seyffart'sche Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion 385.
Soleil'sche Doppelplatte 295.
— einfache Quarzkeilcompensat. 328.
Soleil-Ventzke'sches Saccharimeter 346.
Specifische Drehung, siehe Drehung, specifische.
Specifisches Gewicht, Aenderung mit der Temperatur 412.
— —, Berechnung 410.
— —, Bestimmung 406.
Spectrallinien 383.
Spectrosaccharimeter nach Glan 385.
Sprengel'sches Pyknometer 406.
Stickstoff, asymmetrischer 47.
Strahlenfilter für Natriumlicht 359.
— „ weisses Licht 387.
Strychninsulfat, Drehung der Krystalle 15.
Summirung der Drehwirkungen zweier asymmetrischer Gruppen 265.
Superposition, optische 265.

T.

Temperatur-Einfluss auf die Angaben des Saccharimeters 344.
Terpentinöl, Drehung d. Dämpfe 36.
Traubens. Natriumammonium, Bildung desselben aus den Tartraten 78.
— Kaliumnatrium, Bildung desselben aus den Tartraten 80.

U.

Uebergangsfarbe 295.
Umkehrung der Drehrichtung bei wechselnder Concentration 177.
Umrechnungen bezüglich der specifischen Drehung 152.
Umrechnung von Ventzke'schen Graden auf Kreisgrade 337.
— — weissem Licht auf Natriumlicht 375.
Umwandlungstemperatur b. d. Bildung der Racemate aus den Tartraten 78.
Uranylnatriumacetat, Krystalldreh. 11.

V.

van't Hoff-Le Bel'sche Theorie 43.
— —, Bestätigung derselben 46.
Ventzke'sche Zuckerscala 333.
Verbindung activer Körper mit dem Lösungsmittel (Hydrate) 207.
Verhältniss der Drehungswinkel α_j und α_D 375.

W.

Wägungen, Reduction auf den luftleeren Raum 401.
Wasserbadröhren 395.
Wasser, Dichte des 411.
Wassererwärmungsapparat 396.
Weinsaures Rubidium, Drehung der Krystalle 14.
— —, Drehung der Lösung 14.
Weisses Licht, Lampen für — 353.
— —, optischer Schwerpunkt dess. 375.
Wellenlänge, Berechnung a. d. Drehungswinkel 126.
— der Fraunhofer'schen Linien 380.
— von Spectrallinien 383.
Wenigerdrehung 220.
Wiedemann'sche Methode zur Best. der Rotationsdispersion 380.
Wild'sches Polaristrobometer 297.
Wolframsaure Alkalien, Einfluss auf *l*-Aepfelsäure 222.
— —, Einfluss auf *d*-Weinsäure 220.

Z.

Zinnober, Krystalldrehung 11.
Zirkonlicht 355.
Zuckerabläufe, stärkezuckerhaltige 436.
—, Untersuchung der 428, 432.
Zuckerarten, verschiedene Wirkung der Hefe auf dieselben 65.
Zuckerhaltige Fabrikate, Untersuchung der 439.
Zuckerlösungen, Klärung der 424.
—, specif. Gewicht nach Brix 429.
Zuckerpolarisation, Ausführung der 423.
Zuckerquotient 431.
Zuckerscala für die Polarisationsapparate 331.
— „ „ Saccharimeter 332, 333.

REGISTER DER ACTIVEN SUBSTANZEN.

A.

Abietinsäure 583.
Acetochlorhydrose 521.
Acetonitrose 521.
Aceton-Rhamnosid 621.
Acetyläpfelsäureester 481, 482.
Acetylapochinamin 606.
Acetylapocinchonidin 603.
Acetylapocinchonin 598.
— -chlorhydrat 598, 599.
— -chlorat 599.
— -nitrat 599.
— -sulfat 599.
Acetylchinin 592.
Acetylcinchonidin 603.
Acetylcinchonin 596.
Acetylconchinin 594.
Acetylconiin 617.
Acetylhomocinchonidin 604.
Acetylhydrochinin 608.
Acetylhydrochlorapocinchonidin 603.
Acetylhydrochlorapocinchonin 599.
Acetylhydrocinchonidin 607.
Acetylmandelsäure 474.
— -Methylester 473.
Achroodextrin 539.
Aconin 584.
— -chlorhydrat 584.
Aconitin 583.
— -bromhydrat 583.
Adonit 466.
d-Aepfelsäure in Aceton 482.
— in Methylalkohol 482.
d-Aepfelsaures Ammonium, *s* 482.
l-Aepfelsäure in Aceton 478.
— in Methylalkohol 478.
— „ Wasser 477.
—, Einfluss von Alkalien 479, 480.
—, „ „ Säuren 478.
—, Rotationsdispersion 137.
—, Temperatureinfluss 187, 478.
—, Wechsel der Drehrichtung 177.
l-Aepfelsäureester 481, 482.
—, Drehung von Präparaten verschiedener Darstellungsweise 253.
l-Aepfelsaure Salze, Diss. elektrolyt. 192.
l-Aepfelsaure Salze, Temperatureinfluss 480.
— —, Verbindungen mit *d*- und *l*-Tartraten 504.
— —, Wechsel der Drehrichtung 177.
l-Aepfelsaures Ammonium *n*, *s* 479.
— Ammoniumantimonyl 480.
— Baryum 480.
— Kalium *n*, *s* 479.
— Lithium *n*, *s* 479.
— Natrium *n*, *s* 479.
l-Aepfelsäurediamid 481.
— -dianilid 481.
— -di-*o*-toluid 481.
— -di-*p*-toluid 481.
— -*β*-naphtimid 481.
l-Aepfelsäuren, substituirte u. Derivate, siehe unter den betr. Buchstaben.
r-Aepfelsäure, Spaltung mit Cinchonin 92.
d-Aethoxylbernsteinsäure in verschied. Lösungsmitteln 484.
d-Aethoxylbernsteins. Ammonium *n*, *s* 484.
— Baryum 484.
— —, Umkehrung der Drehrichtung 179.
— Calcium 484.
— Kalium 484.
— Ester 484.
l-Aethoxylbernsteins. Ammonium 485.
— Ester 485.
r-Aethoxylbernsteinsäure, Spaltung mit Cinchonin 93.
—, Spaltung durch Pilze 108.
Aethylamyl 460.
Aethylcamphen 555.
d-Aethylendiaminditartrat 497.
— -sulfat, Krystalldrehung 11.
Aethyl-Galactosid 621.
— -*d*-Glucosid 621.
r-Aethylpiperidin, Spaltung mit *d*-Weinsäure 97.
d-Aethylpropylcarbinol, Gewinnung mittelst Pilzen 109.
d-Aethyltartrimid 501.
d-Aethylweinsäure 497.

d-Aethylweinsaures Baryum 498.
— Calcium 498.
— Kalium 498.
— Lithium 498.
— Natrium 498.
Albuminate 633.
Albumosen 632.
Alkaloide 583.
— Salze, Drehung in Gemengen von zwei Lösungsmitteln 212.
— —, Unabhängigkeit der Drehung von der Natur der Säuren 192, 193.
r-Allozimmtsäuredibromid, Spaltung mit Cinchonidin 95.
Aminoterebentenchlorhydrat 563.
Amygdalin 620.
Amyl-acetat 461, 463, 464.
—, Acetessigsaures Aethyl 462.
—, Aconitsaures 463.
—, Aepfelsaures 462.
— -äther, gemischte 465.
— -alkohol (*l*-) 461, 464.
—, Ameisensaures 463.
— -amin 464.
— — -chlorhydrat 464.
—, Amylessigsaures 464.
—, Amylmalonsaures 464.
—, Antidimethylbernsteinsaures 463.
—, *prim*-Benzoësaures 464.
—, Bernsteinsaures 463.
—, Brom-*n*-buttersaures 461.
—, Bromfumarsaures 462.
— -bromid 461, 464.
—, Bromisobuttersaures 461.
—, Brommaleïnsaures 462.
—, *n*-Buttersaures 461, 463.
—, *sec*-Buttersaures 464.
—, Chlorbernsteinsaures 462, 463.
—, Chloressigsaures 461, 464.
—, Chlorfumarsaures 461, 463.
— -chlorid 461.
—, Chlormaleïnsaures 461, 462.
—, Citraconsaures 462.
—, Crotonsaures 463.
— -essigsäure 462, 469.
— — -ester 462, 464, 469.
— -ester 461—464.
—, Fumarsaures 461, 463.
—, Hydrozimmtsaures 463.
—, Isobuttersaures 461, 463.
—, Itaconsaures 463.
— -jodid 461, 464.
—, Maleïnsaures 461, 462.
— -malonsäure 462.
— — -diäthylester 462.
—, Mandelsaures 462.
—, Methacrylsaures 463.
—, Methylbernsteinsaures 463.
—, Mesaconsaures 463.
—, Mesoweinsaures 463.
—, Milchsaures 462.
—, Naphtoësaures 463.
Amyl-*p*-Nitrobenzylmalonsaures Diäthyl 462.
—, Oxalsaures 461.
—, Palmitinsaures 463.
—, Paradimethylbernsteinsaures 463.
—, Phenylcarbaminsaures 464.
— -Phenylchloressigsäure 462.
—, *prim*-Phenylessigsaures 464.
—, Phenylpropiolsaures 463.
—, *prim*-Phenylpropionsaures 464.
—, *o*-Phtalsaures 462.
— -piperidin 462.
—, Propionsaures 463.
—, *sec*-Propionsaures 464.
—, Tolylcarbaminsaures 464.
—, Traubensaures 462, 463.
—, Tricarballylsaures 463.
—, *d*-Weinsaures 462.
—, Zimmtsaures 463.
Amylodextrin 539.
d-α-Amyrilen und Derivate 578.
l-α-Amyrilen 578.
β-Amyrilen und Derivate 578.
Andropogonöl 579.
Angelicaöl 579.
Anhydroecgonin 611.
— -chlorhydrat 611.
Anisöl 580.
Antiaronsäure 624.
Apiin 620.
Apochinamin 606.
— -acetylderivat 606.
Apochinin und Derivate 592.
Apocinchonidin und Derivate 603.
Apocinchonin 598.
— -bromhydrat 598.
— -chlorat 598.
— -chlorhydrat 598.
— -jodhydrat 598.
— -perchlorat 598.
— -sulfat 598.
Apoconchinin 594.
—, Hydrochlor- 594.
Apoisocinchonin und Hydrochlorverbindung 599.
— -dichlorhydrat 599.
Arabin 542.
Arabinosazon 512.
d-Arabinose 511.
—, Verbindungen mit Acetamid 511.
l-Arabinose 511.
—, Multirotation 231, 512.
—, Temperatureinfluss 512.
Arabit 466.
Arabonsäure 489.
— u. Lacton, Multirotation 249.
— -anhydrid 489.
— -Strontium 489.
Argininchlorhydrat 584.
— -nitrat 585.
Aribin 585.
Aricin 604.

Arsenweinsaure Alkalien 201, 496.
Asa Foetidaöl 580.
Asebotoxim 623.
d-β-Asparagin in Wasser 487.
l-β-Asparagin in Wasser, Säuren und Alkalien 487.
d-Asparaginsäure in Salzsäure 486.
l-Asparaginsäure in Wasser, Säuren und Alkalien 486.
—, Temperatureinfluss 187.
r-Asparaginsäure, Spaltung durch Krystallisation 89.
—, Spaltung durch Pilze 108.
Asparagine, verschiedener Geschmack der Antipoden 11.
—, Verb. mit Weinsäure 504.
Aspidospermatin 585.
Aspidospermin 585.
Atisin 584.
— -bromhydrat 584.
— -chlorhydrat 584.
— -jodhydrat 584.
Atropin 585.
— -sulfat 585.

B.

Baldrianöl 580.
Base $C_{20}H_{25}ClN_2$ 552.
Basilicumöl 580.
Bebirin 586.
Benzil, Krystalldrehung 11.
Benzoylconiin 617.
— -hydrochlorcarvoxim 545.
— -isoconiin 618.
— -weinsäuren 501.
Benzyl-Arabinosid 621.
— -campherbromid 570.
— -campherdibromid 570.
Berberin 586.
Bergamottöl 579.
Betelöl 580.
Bigaradenöl, Temperatureinfluss 185.
d-Borneol 558.
— -derivate 558, 559.
l-Borneol 559.
— -derivate 559, 560.
β-Borneole 560.
— -derivate 561.
Borweinsaure Alkalien 200.
Brechweinstein 201, 496, 503.
—, Einfluss von Alkalisalzen 218, 496.
Bromacetyläpfelsäureester 481.
m-, *o*-, *p*-Brombenzoylcarvoxim 547.
d-Brombernsteinsäure 486.
l-Brombernsteinsäure 486.
— -monamid 486.
Brombutyryläpfelsaures Aethyl 481.
d-Bromcamphersäureanhydrid 574.
l-Bromcamphersäure 576.
Bromcamphersulfosäure u. Salze, Drehung und Dissociation 195, 199.
Bromisobutyryläpfelsaures Aethyl 481.
Bromnitrocampher 568.
— -phenylcysteïn 477.
— -phenylmercaptursäure 477.
— -propionsäureester 471.
— -propionyläpfelsaures Aethyl 481.
— -wasserstoffpulegon 553.
Brucin 615.
— -salze, Unabhängigkeit d. Drehung von der Natur der Säure 194.
Bulbocapnin 616.
n-Butyryläpfelsäureester 481.

C.

Cadinen 577.
— -derivate 577.
Cajeputöl 580.
Calmusöl 580.
Camphancamphersäure 575.
d-Camphansäure 570.
l-Camphansäure 576.
d-Camphen 554.
— -chlorhydrat 555.
l-Camphenacetat 555.
— -chlorhydrat 555.
— -formiat 555.
— -phosphonsäuren 555.
Camphenole 562.
d-Campher, Dampfdrehung 36.
—, Krystalldrehung 14.
—, Lösung in verschiedenen Flüssigkeiten 168, 564.
—, Lösung in Essigäther u. Benzol 211.
—, „ „ Fettsäuren 176, 177.
—, Minimalwerth der S. D. 176.
—, polarimetrische Bestimmung 452.
—, Rotationsdispersion 565.
—, Temperatureinfluss 565.
—, wahre specif. Drehung 171.
l-Campher 575.
d-Campheraminsäuren 574.
d-Campherderivate, substituirte, siehe unter den betr. Buchstaben.
— -dichlorid 569.
— -nitrilsäure 574.
— -oxim und -chlorhydrat 569.
l-Campheroxim 575.
— -chlorhydrat 576.
d-Campherpinakon u. Derivate 569.
l-Campherpinakon 575.
d-Camphersulfamid 568.
— -sulfochlorid 568.
d-Camphersäure 571.
— -anhydrid 573.
— -amid 573.
— -chlorid 574.
— -ester 572, 573.
d-Camphersaures Ammonium 572, 573.
— Baryum 572.
— Calcium 572.
— Kalium 572.
— Lithium 572.

d-Camphersaures Magnesium 572.
— Natrium 572.
— Phenylhydrazid 573.
— —, Verbindungen, $C_{22}H_{34}O_7$ 573.
l-Camphersäure 576.
Campherblätteröl 580.
Camphinsäure 570.
d-Camphocarbonsäure und Ester 570.
l-Camphocarbonsäure 576.
Campholid 574.
Campholsäure 570.
Campholytische Säure 574.
— — -äthylester 574.
Camphonitrophenol 568.
— -acetylverbindung 568.
d-Camphoronsäure 574.
l-Camphoronsäure 576.
Camphothetische Säure 575.
— — -diäthylester 575.
d-Capronsäure 469.
— -hexylester 469.
Carbanilidocarvoxim 547.
Carbo-*m*-, -*o*-, -*p*-toluidocarvoxim 547.
Cardamomenöl 580.
d-Caron 577.
Carvone und Derivate 554.
l-Carvoxim 547.
— -benzoylchlorhydrat 547.
— -benzoylverbindungen 547.
d-Carvoxim 545.
— -benzoylchlorhydrat 545.
— -benzoylverbindungen 545.
Cascarillöl 580.
Caseïn 634.
Caulosterin 625.
Cedernblätteröl 580.
— -holzöl 580.
Cellulose 540.
Chairamidin 609.
Chairamin 609.
Chelerythrin 587.
China-Alkaloide, polarimetrische Best. 454.
Chinamicin 606.
Chinamidin 606.
— -chlorhydrat 606.
Chinamin 605.
— -bromhydrat 605.
— -chlorhydrat 605.
— -jodhydrat 605.
— -nitrat 606.
— -perchlorat 606.
l-Chinasäure 504.
—, Salze 192.
Chinicin und Oxalat 592.
Chinin, in verschiedenen Flüssigkeiten 589.
— -anhydrid 589.
— -chlorhydrat 589, 590.
— -disulfat 590.
— -oxalat 591.
— -sulfat 590.
Chininsulfat, Di- 590.
— -sulfonsäure 591.
Chitenin 592.
Chloracetyläpfelsäureester 481.
Chloralalkoholat-*d*-Campher 569.
— -*d*-Campher 569.
— -hydrat-*d*-Campher 569.
α-*d*-Chloralborneol 558.
l-Chloralborneol 559.
β-*l*-Chloralborneol 561.
Chlorbernsteinsäuren 485.
d-Chlorbernsteinsäure 485.
— -anhydrid 485.
— -chlorid 485.
— -ester 485.
Chlorbrom-*d*-Campher 567.
d-Chlorcamphersäureanhydrid 574.
α-Chlornitrocampher 568.
Chlorpinakonan 569.
Chlorpropionsäureester 471.
Chocolade, saccharimetrische Untersuchung 442.
Cholalsäure 626.
— -alkoholat 627.
— -ester 628.
—, Rotationsdispersion 133.
Cholalsaures Kalium 627.
— Natrium 628.
Cholansäure 629.
— -Baryum 629.
Cholecamphersäure 574.
Choleïnsäure 628.
Cholesterin 625.
— -ölsäureester 625.
—, Rotationsdispersion 133.
Chondrin 630.
Cinchol 624.
Cincholoiponsäure u. Chlorhydrat 604.
Cinchonamin und Sulfate 609.
Cinchonicin 600.
— -oxalat 601.
Cinchonidin 601.
— -chlorhydrat 601.
— -disulfat 602.
— -nitrat 602.
— -oxalat 602.
— -sulfat *n*, *s* 602.
— -sulfosäure 603.
β-Cinchonidin 603.
γ-Cinchonidin 603.
Cinchonin 594, 595.
—, Drehung in Gemengen von Chloroform und Alkohol 212.
—, Lösungen in verschiedenen Säuren 198.
— -chlorhydrat *n*, *s* 595.
— -oxalat 596.
— -sulfat 595.
Cinchonin, Di- 608.
—, — -chlorhydrat 609.
Cinchonitin 597.
Cinchotenicin 600.

Cinchotenidin 600.
Cinchotenin 600.
Cinnamylecgoninmethylester 610.
Citronellal 544.
Citronenöl 579.
—, Rotationsdispersion 133.
Cocaïn in Chloroform, constante specif. Drehung 146.
—, polarimetrische Bestimmung 456.
d-Cocaïn und Derivate 610.
l-Cocaïn und Chlorhydrat 611.
Codeïn 612.
— -chlorhydrat 612.
— -sulfat 613.
Conchairamidin 609.
Conchairamin 609.
Conchinamin 607.
— -acetat 608.
— -bromhydrat 607.
— -chlorat 608.
— -chlorhydrat 607.
— -formiat 608.
— -jodhydrat 608.
— -nitrat 608.
— -oxalat 608.
— -perchlorat 608.
Conchinin in verschiedenen Lösungsmitteln 593.
— -chlorhydrat *n*, *s* 593.
— -nitrat 594.
— -oxalat 594.
— -salze, Unabhängigkeit d. Drehung von der Natur der Säuren 193.
— -sulfat, neutrales 593.
— —, saures 594.
Concusconin 604.
— -methylsulfate 605.
Conditorwaaren, saccharimetr. Untersuchung 442.
Coniceïne 618.
Coniferenöle 580.
Coniferin 620.
d-Coniin und Derivate 617.
—, Synthese 110.
l-Coniin 618.
Convallamarin 621.
Convolvulin 621.
— -säure 583.
Copellidine 619.
r-Copellidine, Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 98.
Corianderöl 581.
Corydalin 616.
Cryptopin 614.
Cupreïn 587.
— -bromhydrat *n*, *s* 588.
— -chinin 591.
— — -sulfat 592.
— -chlorat 588.
— -chlorhydrat *n*, *s* 587.
— -ester 591.
— — -sulfate 591.
Cupreïnformiat 588.
— -jodhydrat *n*, *s* 588.
— -nitrat *n*, *s* 588.
— -sulfat *n* 588.
Cupreol 624.
Cusconin 604.
Cyanäthylcampher 569.
— -benzylcampher 569.
— -campher 568.
— — -derivate 568, 569.
— -methylcampher 568.
— -*o*-nitrobenzylcampher 569.
Cyanolauronsäure 574.
Cyanpropylcampher 569.
Cyclamose 536.
Cystin in Ammoniak u. Salzsäure 477.
Cytisin und Nitrat 616.

D.

Dehydrophotosantoninsäure 622.
— -diäthylester 622.
Delphinin 616.
Delphinoidin 616.
Desmotropodisantonige Säure 623.
— -santonige Säure 623.
Desoxycholsäure 629.
Desoxystrychninchlorhydrat 615.
Dextrine 539.
—, künstliche 540.
Dextropimarsäure 583.
Dextrose, siehe Glucose.
Diacampher 575.
Diaceton-Arabinosid 621.
— -Fructosid 621.
— -Glucosid 621.
Diacetylapochinin 592.
— — -cinchonin 599.
— — -conchinin 594.
— -hydrochlorapoconchinin 594.
— -phenolphtaleïn, Krystalldrehung 11.
d-Diacetylweinsäure 498.
— -anhydrid 499.
— -Aethyl, Umkehrung der Drehrichtung 499.
— -Aethylendiamin *n*, *s* 500.
— -ester 499.
— -Baryum 499.
— -Natrium 499.
— -Propyl, Drehung in verschiedenen Lösungen 182.
Diamyl-acetessigsaures Aethyl 462.
— -amin 464.
— -essigsäure 462.
— — -ester 462.
— -malonsaures Diäthyl 462.
Diapocinchonin 599.
d-Dibenzoylmethyltartrimide 501.
d-Dibenzoylweinsäure 500.
— — -anhydrid 500.

d-Dibenzoylweinsäureester 500.
Dibrommenthon 553.
d-Dibutyrylweinsäureester 500.
— -Propyl, Drehung in verschiedenen Lösungen 182.
Dicamphandihydropyridazin 575.
Dicamphan-disäureanhydrid 575.
— -hexanazin 575.
— -hexandion 575.
Dicamphenhexadienperoxyd 575.
Dicampherresorcin 570.
Dicaproylweinsaures Propyl, Drehung in verschiedenen Lösungen 182.
— —, Umkehrung der Drehrichtung 179.
Di-*n*-Caprylweinsäureester 500.
Dichininsulfat in verschied. Lösungen 590.
Dichlorcampher 566.
Dicinchonin 608.
— -chlorhydrat 609.
Digitalonsäure 491.
— -anhydrid 491.
Digitonin 621.
r-Dihydro-*o*-phtalsäure, Spaltung mittelst Strychnin 96.
Dihydrosantinsäure 623.
Dihydroxycyancampholylsäure 575.
Diisobutylcinchoninbromhydrat 596.
Dillöl 581.
Diphellandren 548.
Diphenyl-acetylweinsäureanhydrid 501.
— -äthylendiamin 466.
— -propionylweinsäureanhydrid 501.
Disaccharide 529.
Disantonige Säuren 623.
Diterpene 577.
l-Diterpilen 577.
Dulcit 467.

E.

d-Ecgonin 609.
— -derivate 610.
l-Ecgoninchlorhydrat 610.
— -säure 611.
Echicerin 624.
Echiretin 624.
Echitamin 616.
Echiteïn 624.
Echitin 624.
Edeltannenöl 580.
Eieralbumin 631.
Elastinpepton 634.
Elemiöl 581.
Epheublätterglucosid 621.
Ergosterin 625.
Essigsaures Uranylnatrium, Drehung der Krystalle 11.
Estragonöl 581.
Eucalyptusöl 581.
Euphorbon 624.

F.

Feldthymianöl 581.
Fenchelöl 581.
Fenchone und Derivate 576.
d-Fenchonoxim 576.
— -anhydrid 576.
Fenchylalkohole 561.
— -amine 562.
d-Fenchylaminbenzyliden 562.
l-Fenchylamin-acetyl 562.
— -benzyliden 563.
— -butyryl 563.
— -derivate 562, 563.
— -formyl 562.
— —, Multirotation 251.
— -*o*-, -*p*-Methoxybenzyliden 563.
— -*o*-, -*p*-Oxybenzyliden 563.
— —, Multirotation 251.
— -propionyl 562.
Fibrinogen 632.
Fichtennadelöl 580.
d-Fructose 523—525.
—, Gewinnung mittelst Hefe 109.
—, Multirotation 234.
Fucose 514.
—, Multirotation 514.

G.

Gährungsgummi 540.
β-Galactan 538, 540.
γ-Galactan 540.
α-Galactin 540.
d-Galactonsäure 506.
— -Calcium 506.
— und Lacton, Multirotation 249.
r-Galactonsäure, Spaltung mittelst Strychnin 94.
d-Galactosecarbonsäure 508.
— -Baryum 508.
d-Galactose 516.
—, Multirotation 233, 516, 517.
—, polarimetrische Bestimmung 451.
— -anilid 517.
— -oxim 517.
— —, Multirotation 234.
— -pentacetat 518.
— -phenylhydrazon 517.
— -*p*-toluid 517.
l-Galactose 518.
—, Gewinnung mittelst Hefe 28.
Galaheptit 467.
β-Galaheptose 523.
Galaoctonsäurelacton 511.
Galaoctose 523.
Galbanumöl 581.
Gallenstoffe 625.
Gallisin 535.
Geissospermin 609.
Gentianose 538.
Geraniumöl 581.
Gerbsäure 511.

Glucoheptonsäureanhydride 508.
Glucoheptosen 522.
α-Glucoheptose, Multirotation 236.
α-Glucononsäureanhydrid 511.
d-Gluconsäure 505.
— -anhydrid 505.
— -calcium 505.
— und Lacton, Multirotation 248.
l-Gluconsäure 505.
— -anhydrid 505.
— -Calcium 505.
α-Glucooctit 468.
Glucooctonsäureanhydride 510.
α-Glucooctose 523.
—, Multirotation 236.
d-Glucosaminbromhydrat 520.
— -chlorhydrat 520.
d-Glucose 518.
—, Einwirkung von Chlorcalcium 226.
—, Einfluss inactiver Stoffe 519, 520.
—, „ von Säuren, Basen und Salzen auf den Rotationsrückgang 239—243.
—, Multirotation 232.
—, polarimetrische Bestimmung 446.
—, polarimetrische Best. im diabetischen Harn 449.
—, zeitlicher Verlauf des Rotationsrückganges 238.
d-Glucose-äthylmercaptal 522.
— -anilid 521.
— -chlornatrium, Multirotation 233.
— -monochlorhydrintetracetat 521.
— -phenylhydrazon 521.
— —, Multirotation 233.
— -tetracetatmononitrat 521.
— -tetraschwefelsäurechlorid 521.
— -*p*-toluid 521.
— -trischwefelsäure 520.
l-Glucose 522.
—, Gewinnung mittelst Hefe 109.
—, Multirotation 233.
Glucoside 620.
d-Glucosoxim 520.
—, Multirotation 233.
Glucovanillin 620.
Glucuronsäureanhydrid 507.
—, Temperatureinfluss 507.
Glucuronsaures Kalium 507.
d-Glutamin 488.
Glutaminsäuren 488.
d-Glutaminsaures Calcium 488.
— — in Salzsäure 488.
r-Glutaminsäure, Spaltung durch Krystallisation 89.
—, Spaltung durch Pilze 109.
Glutine 629.
r-Glycerinsäure, Spalt. durch Pilze 108.
d-Glycerinsäure 475.
—, Diacetyl- 476.
l-Glycerins. Aethyl, Diacetyl-, Drehung u. Moleculargewicht in Lösungen 204.
d-Glycerinsäureester 476.
—, Temperatureinfluss 184.
Glycerinsäureester, Diacetyl-, Temperatureinfluss 184.
d-Glycerins. Methyl, Dibenzoyl-, Dreh. und Moleculargewicht in Lösungen 204.
d-Glycerins. Ammonium 475.
— Baryum 475.
— Cadmium 475.
— Calcium 475.
— Kalium *n*, *s* 475.
— Lithium 475.
— Magnesium 475.
— Natrium 475.
— Strontium 475.
— Zink 475.
Glycocholsäure 626.
— -Natrium 626.
Glycogen 540.
Glycosaccharinsäureanhydrid 490.
Glycosaccharins. Calcium 490.
— Natrium 490.
Graminin 540.
Guanidincarbonat, Krystalldrehung 11.
Gulonsäuren 506.
— -anhydride 506.
r-Gulonsäurelacton, Spaltung d. Krystallisation 88.
Gummiarten 542.
Gurjunbalsamöl 581.

H.

Hanföl 577.
Harzsäuren 583.
Helicin 620.
Hemicampherphenol 570.
— -elastin 634.
Hemlocktannenöl 580.
Heptite 467.
Hexite 466.
d-Hexylalkohol 465.
Holzgummi 542.
r-Homoasparaginsäure, Spaltung durch Krystallisation 89.
Homocinchonidin und Chlorhydrat 603.
— — -derivate 603, 604.
— — -sulfat 604.
Homocinchonin 599.
— -chlorhydrat 600.
— -derivate 600.
— -dichlorhydrat 600.
Homoconiin 618.
Hopfenöl 581.
Hundefenchelöl 581.
Hydrastin 586.
— -derivate 587.
Hydrastinin 587.
Hydrochinicin 608.
— -chinin und Derivate 608.
Hydrochlorapochinin 592.

Hydrochlorapocinchonidin 603.
— -cinchonin 598.
— -conchinin 594.
— -isocinchonin 599.
— — -dichlorhydrat 599.
Hydrochlorcinchonindichlorhydrat 596.
— -α-Isocinchonin 597.
Hydrocinchonidin u. Chlorhydrat 606.
— -derivate 606, 607.
— -sulfat, neutrales 606.
— —, saures 607.
Hydronicotin 619.
Hydroshikimisäure 489.
— — -dibromid 489.
Hyoscin und Bromhydrat 586.
Hyoscyamin 585.
— -derivate 586.
Hyposantoninsäure 623.

I.

d-Idonsaures Cadmium, Doppelsalz mit Bromcadmium 506.
l-Idonsaures Cadmium, Doppelsalz mit Bromcadmium 506.
Imperialin 616.
Ingweröl 581.
Inosite 467.
Inuleïn 541.
Inulin 540.
—, Pseudo- 541.
Invertzucker 525.
—, Einfluss des Eindampfens 527.
—, „ inactiver Körper 528.
—, Erhitzen während d. Inversion 527.
—, Gegenwart von Säuren 527.
—, Temperatureinfluss 188, 526.
—, Zusammensetzung des 528.
Irisin 541.
d-Iron 554.
Isaconitin 584.
— -bromhydrat 584.
— -chlorhydrat 584.
— -jodhydrat 584.
Isatropylcocaïn 611.
Isoapocinchonin 599.
Isobutylamyl 460.
Isobutylcamphen 555.
α-Isobutylpiperidin 618.
l-Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, Gewinnung durch Pilze 110.
Isobutyryläpfelsäureester 481.
Isocamphenol 562.
d-Isocamphersäureester 574.
Isocamphersäuren 574, 576.
Isocampholsäureäthylester (aus *d*-Camphersäure) 570.
Isocholesterin 625.
α-Isocinchonin 596.
— -derivate 596, 597.
β-Isocinchonin und Derivate 597.
Isoconiin 618.
Isocopellidine 620.
r-Isocopellidin, Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 98.
Isodulcitan 515.
Isodulcitcarbonsäure 506.
Isodulcitonsäure 490.
Isohesperidin 621.
Isomaltose 535.
Isomannit 467.
Isonitrosoterpen 545.
Isophotosantonin 622.
Isophotosantonsäure 623.
— -monoacetylderivat 623.
r-Isopropoxylbernsteinsäure, Spaltung mittelst Strychnin 93.
d-Isopropylphenylchloressigsäure 474.
Isopropylphenylglycolsäuren 474.
r-Isopropylphenylglycolsäure, Spaltung mittelst Chinin und Cinchonin 96.
d-Isopropylphenylglycols. Chinin 474.
— Cinchonin 474.
l-Isopropylphenylglycols. Chinin 475.
— Cinchonin 475.
Isopulegol 550.
Isorhamnonsäurelacton 490.
Isosaccharin 490.
l-Isoterebenthen 558.
Isoterpene 558.
α-Isotrioxystearinsäure 489.
Isovaleryläpfelsäureester 481.
Isozuckersäure 509.
— -diäthylester 509.
— -diamid 510.

K.

Ketosen 523.
Kiefernadelöl 580.
Koprosterin 626.
Krauseminzöl 581.
Krystallin 633.
Kümmelöl 581.

L.

Lactacerole 624.
Lactalbumin 631.
Lactosin 542.
Lävosin 541.
Lävulan 541.
Lävulosecarbonsäureanhydrid 508.
Lävulose siehe *d*-Fructose.
Latschenkieferöl 580.
Laudanidin 614.
Laudanin und Chlorhydrat 614.
Laudanosin 614.
Lavendelöl 581.
Leimsubstanzen 629.
r-Leucin, Spaltung durch Pilze 109.
Leucine 472.
—, Einfluss von Säuren und Alkalien 472.

Licaren 542.
Licareole 542.
Licarhodol und Acetat 543.
Limetteöl 581.
d-Limonen 544.
— -benzoylnitrosochlorid 544.
— -chlorhydrat 544.
— -hydrochlornitrolbenzylamin 545.
— -*α*-nitrolanilid 544.
— -*β*-nitrolanilid 545.
— -*α*-nitrolanilidnitrosoverbind. 545.
— -*α*-nitrolbenzylamin 545.
— — -chlorhydrat 545.
— — -nitrat 545.
— — -*d*-Tartrat 545.
— — -*l*-Tartrat 545.
— -nitrolpiperidine 545.
— -nitrosochloride 544.
— -tetrabromid 544.
l-Limonen 546.
— -benzoylnitrosochlorid 546.
— -chlorhydrat 546.
— -hydrochlornitrolbenzylamin 546.
— -nitrolanilide 546.
— -nitrolanilidnitrosoverbindgn. 546.
— -*α*-nitrolbenzylaminchlorhydrat 546.
— — -nitrat 546.
— — -*d*-Tartrat 546.
— — -*l*-Tartrat 546.
— -*α*-nitrolpiperidin 546.
— -*β*-nitrolpiperidin 547.
— -nitrosochloride 546.
— -tetrabromid 546.
l-Linalool 543.
Lithofellinsäure 629.
Lupeol 624.
Lupeose 538.
Lycaconitin 584.
Lyxonsäurelacton 490.

M.

Macisöl 582.
Majoranöl 582.
Maleïnsaures Diamyl 461, 462.
Maltodextrin 539.
Maltosaccharinsäureanhydrid 490.
Maltose 533—535.
—, Octacetylderivat 535.
—, polarimetrische Bestimmung 450.
—, Temperatureinfluss 535.
Mandarinenöl 582.
Mandelnitrilglucosid 621.
r-Mandelsäure, Spaltung mittelst Cinchonin 94.
—, Spaltung durch Pilze 109, 110.
d-Mandelsäure 472.
— -Cinchonin 472.
l-Mandelsäure 473.
— -Aethylester, Drehung u. Moleculargewicht in Lösungen 204.
— -amid 473.
l-Mandelsaures Cinchonin 473.
— — -ester 473.
d-Mannit 466.
—, Einwirkung von saurem Natrium und Ammoniummolybdat 228.
— -hexachlorhydrin 466.
— -hexanitroderivat 466.
l-Mannit 467.
d-Mannoheptit 467.
d-*α*-Mannoheptit, Einfluss von saurem Natrium und Ammoniummolybdat 228.
d-Mannoheptonsäure u. Anhydrid 508.
l-Mannoheptonsäure „ „ 509.
d-Mannoheptose 522.
—, Multirotation 236.
l-Mannoheptose 523.
d-Mannononsäure u. Anhydrid 511.
d-Mannononose 523.
r-Mannonsäure, Spaltung mittelst Morphin 94.
d-Mannonsäure 505.
— -anhydrid 505.
l-Mannonsäure 505.
— -anhydrid 505.
d-Mannooctonsäure u. Anhydrid 510.
Mannooctose 523.
d-Mannose 522.
— -oxim 522.
— —, Multirotation 234.
l-Mannose 522.
—, Gewinnung mittelst Hefe 109.
— -phenylhydrazon 522.
— — -glucosazon 522.
d-Mannozuckersäure u. Anhydrid 510.
Mastixöl 582.
Matezit 467.
Maticocampher 577.
—, Drehung im geschmolzenen und gelösten Zustande 12.
—, Drehung der Krystalle 12.
Melezitose 538.
— -acetat 538.
Melibiose 536.
—, Octacetylderivat 536.
Menthene 548.
l-Menthol 548.
— in Alkohol 548, 549.
— „ Benzol 549.
— „ Eisessig 549.
—, geschmolzen 549.
— -benzoësäureester 549.
— -bernsteinsäureester 549.
— -carbonat 549.
— -derivate 549.
— -ester 549.
— -phenylcarbaminsäureester 549.
— -phtalsäureester 549.
— -*o*-, -*m*-, -*p*-Tolylcarbaminsäureester 549.
— -urethan 549.

d-Menthon 552.
d-Menthonderivate 553.
— -oxim 553.
— — -chlorhydrat 553.
l-Menthon 553.
— -derivate 553.
— -isooxim 553.
— -oxim 553.
l-Menthonoximchlorhydrat 553.
d-Menthylaminacetylderivat in versch. Flüssigkeiten 551.
— -bromhydrat in versch. Flüssigkeiten 551.
— -butyrylverbindung in verschiedenen Flüssigkeiten 551.
— -chlorhydrat in versch. Flüssigkeiten 550.
— -formylverbindung in versch. Flüssigkeiten 551.
— -jodhydrat 551.
— -propionylderivat in versch. Flüssigkeiten 551.
l-Menthylaminacetylderivat in versch. Flüssigkeiten 552.
— -bromhydrat 552.
— -butyrylderivat in versch. Flüssigkeiten 552.
— -chlorhydrat 551.
— -formylderivat in versch. Flüssigkeiten 552.
— -jodhydrat 552.
— -propionylderivat in versch. Flüssigkeiten 552.
Metasaccharinsäureanhydrid 490.
Metasantonid 622.
Metasantonin 622.
Methocodeïne 613.
— -acetylderivate 613.
— -acetyljodmethylate 613.
— -jodmethylate 613.
r-Methoxylbernsteinsäure, Spaltung mit Hülfe von Alkaloiden 92.
d-Methoxylbernsteinsäure in versch. Lösungen 482.
— -Ammonium *n*, *s* 483.
— -Baryum 483.
— —, Umkehrung der Drehrichtung 178.
— -Calcium 483.
— -Cinchonin 483.
— -Kalium *n*, *s* 483.
— -Methylester 483.
l-Methoxylbernsteinsäure in versch. Lösungen 483.
— -Ammonium, saures 483.
— -Calcium 483.
— -Ester 484.
— -Kalium, saures 483.
d-Methyläthylcarbincarbinol, Gewinnung mittelst Pilze 109.
Methyl-*N*-Amylcarbinol, Gewinnung mittelst Pilze 109.
l-Methyläthylcarbinol, Gewinnung mittelst Pilze 109.
— -butylcarbinol, Gewinnung mittelst Pilze 109.
Methylcampher 565.
d-Methylcamphocarbonsäureester 570.
Methylcodeïnsulfat 613.
N-Methylconiin 618.
Methylgalactoside 621.
— -glucoheptosid 621.
α-Methylglucoside 621.
Methylhexylcarbinol 465.
— -keton 465.
Methylinosite 467.
Methylmannoside 622.
β-Methylmorphinmethin 613.
— -derivate 613.
d-Methyloxycamphocarbonsäure 571.
α-Methylpiperidin 617.
l-Methyl-*N*-propylcarbinol, Gewinnung mittelst Pilzen 109.
Methylrhamnosid 621.
— -sorbosid 621.
Methyltartrimid 501.
d-Methylweinsäure 497.
d-Methylweinsaures Ammonium 497.
— Kalium 497.
— Lithium 497.
— Natrium 497.
Methylxyloside 621.
r-Milchsäure, Spaltung durch Krystallisation des Zinkammoniumsalzes 88.
—, Spaltung durch Pilze 108.
—, Spaltung mittelst Strychnin 93.
Milchsäureanhydride, Multirotation 250.
d-Milchsäure 469, 470.
— -anhydrid 470.
— -Calcium 470.
— -Ester 470.
— -Lithium 470.
— -Zink 470.
— — -ammonium 470.
l-Milchsäure 470.
— -äthylester 471.
— -Ester, Drehung von Präparaten verschiedener Darstellungsweise 253.
— -Lithium 178, 471.
— -Natrium, Umkehrung der Drehrichtung 178.
— -Zink 471.
— — -ammonium 471.
Milchzucker 531—533.
— -constante, spec. Drehung 145.
—, Einfluss von Alkalien 533.
—, Einfluss von Säuren 533.
—, Multirotation 236.
— -octacetat 533.
—, polarimetrische Bestimmung 444.
—, polarimetrische Bestimmung in der Milch 445.
α-*d*-Monobromcampher 566.
— -derivate 566, 567.

β-d-Monobromcampher 567.
γ-d- — 567.
α-d-Monobromcampher-sulfamid 567.
— -sulfochlorid 567.
— -sulfosäure 566.
— — Salze 566, 567.
— — —, Dissociation derselben 195, 199.
β-d-Monobromcamphersulfosaure Salze 567.
Monocampher-phenol 570.
— -resorcin 570.
α-d-Monochlorcampher 565.
β-d- — 566.
γ-d- — 566.
α-d-Monochlorcampher-Derivate 565.
— -sulfamid 566.
— -sulfochlorid 565.
—, sulfosaures Baryum 565.
—, — Natrium 565.
Monojodcampher 567.
Morphin 612.
— -acetat 612.
— -chlorhydrat 612.
— -sulfat 612.
— Salze, Unabhängigkeit der Drehung von der Natur der Säuren 193.
Mycose 536.

N.

Naphtolcampher 570.
Narceïn 615.
Narcotin 614.
Naringin 621.
Natriumammoniumtartrat, Unterscheidung der *d*- und *l*-Krystalle nach Anschütz 87.
Nicotin 159, 618.
—, Temperatureinfluss 184.
— in Benzol. Const. spec. Dreh. 146.
— „ Alkohol 159.
— „ Wasser 160.
— „ „ Minimum d. S. D. 174.
— „ „ Multirotation 251.
— „ verschied. Flüssigk. Drehung und Moleculargewicht 203.
— „ Eisessig u. Wasser. Rotationsdispersion 139, 140.
—, polarimetrische Bestimmung 458.
Nicotin-acetat 139, 619.
— -chlorhydrat 619.
— -sulfat 619.
Nitroäpfelsäuredimethyl 481.
o-, *m*-, *p*-Nitrobenzoylcarvoxim 547.
α-Nitrocampher in versch. Flüssigkeiten 567.
— -chinin 592.
— -derivate 567, 568.
—, Natriumverbindung 567.
—, Zinkverbindung 568.
β-Nitrocampher in Alkohol und Benzol 568.
Nitromannit 466.
Nitrosocampher 568.
Norisozuckersaures Calcium 510.

O.

Octacetyldiglucose 521.
— -maltose 535.
— -melibiose 536.
Orangenblüthenöl 582.
Oubaïn 621.
Oxyacanthin 586.
— -chlorhydrat 586.
Oxyäthylbrucinchlorid 616.
p-Oxybenzylidenfenchylamin, Multirotation 251.
r-α-Oxybuttersäure, Spaltung mittelst Brucin 93.
β-Oxybuttersäure 471.
— -Natrium 471.
— -Silber 471.
Oxycamphocarbonsäure 571.
— -derivate 571.
— -ester 571.
— -monamid 571.
— -mononitril 571.
— — -ester 571.
α-Oxycinchonin 600.
— -chlorhydrat 600.
β-Oxycinchonin 600.
Oxygluconsäure 507.

P.

Palmarosaöl 582.
Papaverin 614.
Paracholesterin 625.
Paraconiin 618.
α-Paracotol 577.
Paraphytosterin 625.
Parasaccharinsäure 490.
Parasantonid 622.
—, constante spec. Drehung 145.
—, Rotationsdispersion 135.
Parasantonsäure 622.
— -ester 622.
Parasorbinose 469.
— -sorbinsäure 469.
Paricin 609.
Patchoulen 577.
Patchoulicampher 577.
—, Drehung der Krystalle 13.
—, Drehung in Lösung 14.
Paytin 585.
Pentite 466.
Pentoxypimelinsäuren 511.
— -anhydride 511.
Perseït siehe α-Mannoheptit.
Pfefferminzöl 582.

Phasol 624.
d-Phellandren 548.
— -nitrit 548.
Phenacetylcarvoxim 547.
r-*α*-Phenyläthylamin, Spaltung mittelst Weinsäure 98.
d-Phenylbromessigsäure 474.
— -bromid 474.
— -Ester 474.
r-Phenyl-*α*-brommilchsäure, Spaltung mittelst Cinchonin 96.
d-Phenylchloressigsäure 474.
— -chlorid 474.
— -Ester 474.
r-Phenyldibrombuttersäure, Spaltung mittelst Brucin 95.
r-Phenyl-*α*-*β*-dibrompropionsäure, Spaltung mit Hülfe von Alkaloiden 94.
Phenyldichlorpropionsäuren 476.
d-Phenyldichlorpropionsäureester 476.
Phenylmercaptursäure 477.
— -Natrium 477.
Phleïn 541.
Phloridzin 620.
Photosantonin 622.
Phytosterin 625.
Piceïn 621.
Pikrotoxin 624.
Pilocarpin 616.
d-Pinen 555.
— -chlorhydrat 556.
— -derivate 556.
— -dibromid 556.
l-Pinen 557.
— -bromhydrat 557.
— -chlorhydrat 557.
— -derivate 557.
— -phtalimidverbindung 557.
Pinit 467.
Pinolhydrate 562.
d-*α*-Pipecolin 617.
—, Spaltung mittelst *d*- und *l*-Weinsäure 97.
d-*β*-Pipecolin, Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 97.
Pipecolinsäuren 469.
Piperin 616.
Podocarpinsäure 583.
— -Natrium 583.
Poleyöl 582.
Pomeranzenöle 579.
—, Temperatureinfluss 185.
Populin 620.
Propionyläpfelsäureester 481.
— -mandelsäureester 473.
Propionylchinin 592.
Propoxylbernsteinsäuren 485.
d-Propoxylbernsteins. Kalium *n*, *s* 485.
l- — Baryum 485.
Propylamyl 460.
r-Propylendiamin, Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 98.
r-*α*-Propylenglycol, Spaltung durch Pilze 109.
α-*N*-Propylpiperidin (*r*-Coniin), Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 97.
Proteïnstoffe 630.
Pseudocinchonin 600.
— -codeïn 613.
— -hyoscyamin 586.
— -inulin 541.
— -morphin 614.
— — -chlorhydrat 614.
— -narceïn 615.
Pulegon 553.
— -derivate 553.
— -oxime 553.
— — -chlorhydrat 553.
Pyroaconitin 584.
— -bromhydrat 584.
Pyroaconinchlorhydrat 584.
d-Pyroglutaminsäure 488.
r-Pyroweinsäure, Spaltung mittelst Strychnin 93.

Q.

Quebrachin, in Alkohol, Chloroform 585.
Quebrachit 467.
Quebrachol 624.

R.

Raffinose 536—538.
Rainfarnöl 582.
Rhamnit 466.
Rhamnoheptonsäureanhydrid 509.
— -heptose 523.
Rhamnohexit 467.
Rhamnohexonsäureanhydrid 506.
Rhamnohexose 522.
—, Multirotation 236.
Rhamnonsäure 490.
— und Lacton, Multirotation 248.
Rhamnooctonsäureanhydrid 510.
Rhamnose, constante specif. Drehung 145.
—, Einfluss von saurem Natrium- und Ammoniummolybdat 229.
—, gewöhnliche 514.
—, Multirotation 234, 515.
— -oxim 516.
— —, Multirotation 235.
—, wasserfreie, amorphe 515.
—, —, —, Einfluss von Alkohol 515.
— -phenylhydrazon 516.
Rhodinole 543.
d-Rhodinolacetat 543.
Ribonsäure 489.
— -anhydrid 490.
— -Cadmium 489.
Ricinelaïdinsäure 472.
— -ölsäure 472.
— -stearolsäure 472.

Rohrzucker in Wasser 529—531.
— „ „ Abhängigkeit v. d. Concentr. 171.
— „ „ verd. Lösungen 173.
— „ „ Rot. - Dispersion 133, 134.
— „ „ Temperatureinfluss 531.
— „ „ Einfluss von Alkalien u. Salzen 224.
— „ „ Einfl. von Chlorcalcium 225.
— in Aceton, Methyl- und Aethylalkohol 183.
— Bestimmung mit Kreisapparaten 419.
— Bestimmung mit Quarzkeilapparaten 422.
— und Invertzucker. Polarimetrische Bestimmung 428, 432.
— und Raffinose. Drehung von Gemengen 215.
— „ „ Polarimetrische Bestimmung 438.
— und Traubenzucker. Dreh. von Gemengen 214.
Rosmarinöl 582.

S.

Saccharin 490.
—, Multirotation 249.
Saccharonsäureanhydrid 507.
Saccharosen 529.
Sadebaumöl 582.
Salicin 620.
Salicylsäurecampher 570.
Sandelholzöl 582.
Santinsäure 623.
Santonid 622.
—, constante spec. Drehung 146.
—, Rotationsdispersion 135.
Santonige Säure 623.
Sontonin 622.
— -aminchlorhydrat 623.
— — -sulfat 623.
Santoningruppe 622.
—, Rotationsdispersion einiger Körper der 623.
Santonin, Rotationsdispersion 133, 135.
Santoninsäure 623.
— -Natrium 623.
Santonsäure 622.
— -ester 622.
Santonylbromür 622.
— -chlorür 622.
— -jodür 622.
Sassafrasöl 582.
Schleimsäure 510.
Schwefelwasserstoffcarvone 554.
Scopolamin in Alkohol u. Wasser 585.
Seignettesalz 494.
Sellerieöl 582.
Serumalbumin 630.
Serumglobulin 633.
Shikimisäure 488.
— -Ammonium 488.
— -bromid 489.
—, Einfluss von Säuren 488.
Sinistrin 541.
Sobrerole 562.
Sorbin 518.
Sorbinöl 469.
Sorbit 467.
d-Sorbit, Einfluss von saurem Natrium- und Ammoniummolybdat 228.
Sparteïn 616.
Spiköl 582.
Stachyose 538.
Stärke, amorphe, lösliche 538.
Staphisagrin 616.
Sternanisöl 582.
Storaxöl 582.
Strychnin 615.
— -sulfat, Drehung der Krystalle 15.
d-Sylvestren 547.
— -dihydrobromid 548.
— — -chlorid 547.
— -nitrolbenzylamin 548.
— — chlorhydrat 548.
— -tetrabromid 548.
l-Sylvestren 548.
Syntonin 633.

T.

d-Talit 467.
Talonsäure 506.
Talonschleimsäure 510.
Tanaceton 553.
Tannennadelöl 581.
Tannin 511.
Taurocholsäure 626.
— -Natrium 626.
Terpene 542.
d-Terpentinöl, Einfl. d. Temp. 185.
—, Mischungen mit Alkohol 158.
l-Terpentinöl, Drehung der Dämpfe 36.
—, Rotationsdispersion 133.
—, Mischungen mit Alkohol, Benzol und Essigsäure 154.
d- und *l*-Terpentinöl, Mischungen beider 213.
Terpineole 550.
l-Terpineolformiat 550.
r-Tetrahydrochinaldin, Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 98.
1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin 466.
r-1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin, Spaltung mittelst *d*-Weinsäure 98.
Thebaïnchlorhydrat 613.

Thujaöl 582.
o-, m-, p-Toluylcarvoxim 547.
Traubensäure, Spaltung mit Hülfe von Alkaloiden 91.
—, Spaltung durch Krystallisation des Natriumammoniumsalzes 79, 87.
—, Spaltung durch Pilze 108.
Traubensaures Diamyl 462, 463.
Traubenzucker siehe d-Glucose.
Trehalose 536.
Trehalum 538.
Triacetonmannit 621.
Triacetylshikimisäure in versch. Flüssigkeiten 488.
Trichlorcampher 566.
Triisobutyrylshikimisäure in Alkohol und Benzol 489.
l-Trioxyglutarsäure 506.
— -Kalium 507.
Tripropionylshikimisäure, Lösung in Alkohol 489.
—, Lösung in Benzol 489.
Trisaccharide 536.
Triticin 541.
Tropasäuren 475, 612.
r-Tropasäure, Spaltung mittelst Chinin 94.
d-Tropinsäure 612.
Turpethinsäure 583.
Tyrosine 476.
—, Einfluss von Säuren und Alkalien 476.

U.

Undecylacetylmeletriose 538.

V.

Valeraldehyd 464, 468.
— -aldoxim 464, 468.
d-Valeriansäure 468.
— -ester 468.
l-Valeriansäure 468.
—, Rotationsdispersion 469.
r-Valeriansäure, Spaltung mittelst Brucin 93.
Valerylmandelsäureäthylester 474.
Vitellin 633.
Volemit 467.

W.

Wachholderbeeröl 583.
Weihrauchöl 583.
Weinsäuren 491—504.
— Synthese 110.
d-Weinsäure in Wasser 491.
— „ „ Temp.-Einfl. 188.
— „ „ Rot.-Dispers. 135.
— „ versch. Flüssigk. 183.
— Einfluss von Aceton 502.
d-Weinsäure, Einfl. von Alkoholen 502.
— „ „ Amidoverbind. 502.
— „ „ Benzol 502.
— „ „ org. inact. Basen 502.
— „ „ org. Haloid- u. Nitroverb. 502.
— „ „ Säuren 502.
— „ „ Borsäure 218.
— „ „ molybdäns. Alkalien 220.
— „ „ wolframs. Alkalien 220.
d-Weinsaure Salze, Unabhängigkeit der Drehung v. d. Natur d. Metalle 192.
d-Weinsaure Alkalien 492.
— — Einfl. v. Alkalisalzen 216, 502.
— — Einfl. v. Alkalien 502.
— — Verb. mit Malaten 504.
d-Weins. Ammonium, neutrales 495.
— — saures 493.
— Kalium, neutrales 493.
— — — Einfl. von KCl u. NaCl 217
— — saures 492.
— Kaliumammonium 495.
— Natrium, neutrales 493.
— — saures 492.
— Natriumammonium 495.
— Natriumkalium 494.
— Lithium, neutrales 494.
— — saures 493.
— Rubidium, Krystalle 14.
— — in Wasser 14.
— Thallium, neutrales 496.
— — saures 493.
— Thalliumammonium 497.
— Thalliumkalium 496.
— Thalliumnatrium 497.
— Thalliumlithium 497.
— Magnesium 495.
— Boryl (Borweinsäure) 218.
— Borylammonium 200.
— Borylkalium 200, 495.
— Borylnatrium 200, 496.
— Arsenyl (Arsenweinsäure) 496.
— Arsenylammonium 201.
— Arsenylkalium 496.
— Arsenylnatrium 201, 496.
— Antimonylkalium 201, 496.
— — Einfluss v. Alkalisalzen 218.
— Antimonylthallium 497.
d-Weinsäurederivate substituirte, siehe unter den betr. Buchstaben.
d-Weinsäure-Ester, saure 497.
— — — Salze derselb. 497, 498.

d-Weinsäure-Ester, neutrale 498.
— — — Dreh. und Mol.-Gew. in Lösung. 203.
— — — Temp.-Einfl. 185.
— — tetrasubstituirte, Dreh. u. Mol.-Gew. in Lösungen 202.
— Aethyl, Mischungen mit Wasser, Methyl- u. Aethylalkohol 162.
d-Weinsäure-Imide 501.
— Amide, Verb. mit Malamid 504.
l-Weinsäure 502.
— Einfluss von Borsäure 503.
— Ammonium 503.
— Natriumammonium 503.
— Calcium 503.
— Antimonylkalium 503.

X.

Xylan 542.
Xylit 466.
Xylonsäure 490.
Xylonsäure, Multirotation 249.
— -Strontium 490.
Xylosazon 514.
Xylose 512.
—, Multirotation 232, 513.
—, Temperatureinfluss 513.
—, Einfluss verdünnten Ammoniaks 513.

Y.

Ylang-Ylangöl 583.

Z.

r-Zimmtsäuredibromid, Spaltung mit Hülfe von Alkaloiden 94.
Zimmtsäuredichloride 476.
d-Zimmtsäuredichloride, Gewinnung mittelst Pilzen 110.
Zuckerarten, verschiedene Wirkung der Hefen auf dieselben 65.
d-Zuckersäure und Lacton, Multirotation 247.
— -Ammonium, saures 509.
— -anhydrid 509.
Zwiebelöl 583.

Staats-Bibliothek Bamberg

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Landolt, Hans,

Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen

Braunschweig 1898

Bamberg, Staatsbibliothek -- Phys.o.125-a
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11846199-3